



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### **Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

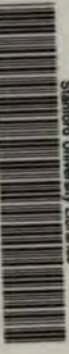
We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

Stanford University Libraries



3 6105 004 146 259

DREIER LOESCHER & CO  
(W. REGENBERG)  
507 CORSO UMB. I.

40.5  
291





LIBRERIA LOESCHER & C.  
(W. REGENBERG) I.  
307 CORSO UMB. I.

40.5  
5291







**GAZZETTA CHIMICA**  
**ITALIANA**

---





LA  
GAZZETTA CHIMICA  
ITALIANA

---

ANNO XIX, VOL. XIX — 1889

---

LIBRARI  
E STAMPATORI  
PALERMO

PALERMO  
TIPOGRAFIA DELLO STATO  
1889

142158

YASUJI  
DR. GORABO OYABU  
YASUJI

# INDICE DEL VOLUME XIX.

## FASCICOLO I.

(pubblicato il 10 aprile 1889).

- E. Paternò**—Sull'abbassamento molecolare prodotto dall'iodoformio nel punto di congelamento della benzina . . . . . Pag. 1.
- E. Paternò**—Osservazioni intorno alla costituzione dell'acido filicico . . . . . » 3.
- E. Paternò ed A. Peratoner.**—Nuovi tentativi per ottenere il titanio-etile . . . . . » 5.
- G. Freda**—Sulla composizione di alcune recenti lave vesuviane. » 10.
- G. Freda**—Sulla costituzione chimica delle sublimazioni saline vesuviane . . . . . » 16.
- A. Funaro**—Intorno alla Senegina, glucoside della Poligala virginiana . . . . . » 21.
- A. Funaro**—Sulla composizione chimica di alcune rocce calcaree della Montagnola senese . . . . . » 34.
- Orazio Rebuffat**—Contributo alla conoscenza degli amido acidi. 38.
- G. Ciamician**—Sopra una esperienza di corso per dimostrare la legge di Raoult . . . . . » 59.

## FASCICOLO II.

(pubblicato il 16 aprile 1889).

- G. Mazzara**—Sulla costituzione del nitrobromotimol, del dinitrotimol e dei dinitroclorocimeni del timol. . . . . » 61.
- G. Ciamician**—Sulle proprietà fisiche del benzolo e del tiofene. 71.

## VI

- G. Ciamician e P. Silber**—Sopra alcuni derivati della maleinimide . . . . . Pag. 75.
- G. Magnanini**—Sopra alcuni derivati del dimetilpirrolo assimetrico . . . . . » 80.
- G. Ciamician e C. U. Zanetti**—Sopra una sintesi diretta degli omologhi del pirrolo . . . . . » 90.
- F. Anderlini**—Sopra alcuni derivati nitrici dell'etere metilico dell'acido  $\alpha$ -carbopirrolico . . . . . » 93.
- T. Leone e A. Denaro**—Sulle ricerche chimico-legali delle macchie di sangue . . . . . » 97.
- F. Anderlini**—Sull'acido piroglutamico . . . . . » 99.
- G. Ciamician e F. Anderlini**—Sull'azione del joduro di metile sopra il metilpirrolo terziario (n-metilpirrolo) . . . . . » 102.
- C. Zatti**—Sull'azione dell'anidride acetica sull'acido  $\alpha$ -indolcarbónico . . . . . » 107.

## FASCICOLO III.

(pubblicato il 28 aprile 1889).

- G. Ciamician e P. Silber**—Ricerche sull'apiolo . . . . . » 113.
- C. U. Zanetti**—Sull'anidride tiosuccinica . . . . . » 115.
- L. Balbiano**—Nota II—Ricerche sul gruppo del pirazolo—Sopra due acidi pirazolbenzoici . . . . . » 119.
- L. Balbiano**—Nota III—Ricerche sul gruppo del pirazolo—Derivati bromurati del 1 fenilpirazolo . . . . . » 128.
- L. Balbiano**—Nota IV—Ricerche sul gruppo del pirazolo. Azione dei cloruri acidi del 1 fenilpirazolo . . . . . » 131.
- G. Magnanini**—Sul comportamento del pirrolo e suoi derivati rispetto alla legge di Raoult . . . . . » 141.
- L. Ricciardi**—Sulla diffusione dell'allumina nei vegetali . . . . . » 150.
- G. Mazzara**—Sulla costituzione del bromonitrotimol, del dinitrotimol, del dinitroamidocimene, del dinitrocimene e degli isomeri cloro e bromotimochinoni (2<sup>a</sup> memoria) . . . . . » 160.

## FASCICOLO IV.

(pubblicato il 12 maggio 1889).

- G. Carrara**—Sui derivati solfonici del parapropilmetaclorotoluene. . . . . » 169.

- C. Parenti**—Sulla colorazione che assumono alcune materie organiche per l'acido solfocianico . . . . . Pag. 175.
- F. Mauro**—Studio sui fluossisali di molibdeno . . . . . » 179.
- E. Paternò e B. Nasini**—Sulla determinazione del peso molecolare delle sostanze organiche per mezzo del punto di congelamento delle loro soluzioni . . . . . » 195.
- F. Marino Zuco**—Sopra un omologo della colesterina. . . . . » 208.
- P. Biginelli**—Azione dell'etere acetacetico in presenza di talune ammoniache composte sull'aldeide cinnamica . . . . . » 212.
- P. Biginelli**—Azione dell'etere acetacetico in presenza di ammoniaca alcoolica sul glucosio . . . . . » 215.
- V. Wender**—Sopra l' $\alpha$ -binitrofenolo . . . . . » 219.

## FASCICOLO V.

(pubblicato il 20 maggio 1889)

- V. Wender**—Su alcuni derivati trisostituiti della benzina . . . » 225.
- S. Pagliani**—Sopra alcune deluzioni della teoria di Van't Hoff sull'equilibrio chimico nei sistemi disciolti allo stato diluito 235.
- G. Magnanini**—Sul comportamento del pirrolo e dei suoi derivati rispetto alla legge di Raoult. Nota 2<sup>a</sup> . . . . . » 251.
- C. Zatti**—Sui derivati nitrici degli indoli . . . . . » 260.
- G. Ciamician e C. Zatti**—Sull'eulite . . . . . » 263.
- G. Magnanini ed A. Angeli**—Sulla costituzione del lepidene » 267.
- G. Magnanini**—Azione dell'ammoniaca sull'acido deidrodiacetillevulinico . . . . . » 275.

## FASCICOLO VI

(pubblicato l'8 giugno 1889)

- G. Magnanini**—Determinazione del peso molecolare delle pirocolle col metodo di Raoult . . . . . » 285.
- C. U. Zanetti**—Sull'azione dei ioduri di etile e di propile sul composto potassico del pirrolo . . . . . » 290.
- U. Schiff**—Intorno all'acido-floroglucitannico . . . . . » 297.
- P. Giacosa e M. Soave**—Studj chimici e farmacologici sulla corteccia di xanthoxylon senegalense. (Artar Root). . . . . » 205.

## VIII

- E. Paternò**—Sull'acido lapacico ed i suoi derivati . . . Pag. 333.  
**G. Mazzara ed E. Vighi**—Sull' amidobromotimolato di etile ed  
 ortobromotimolato di etile . . . . . » 335.

## FASCICOLO VIII.

(pubblicato il 30 giugno 1889).

- G. Mazzara**—Sulla costituzione dei derivati del carvacrol, del timochinone e del timol . . . . . » 337  
**G. Tassinari**—Studj sui diossitobenzoli . . . . . » 343.  
**F. Anderlini**—Sopra alcuni derivati dell'acido- $\alpha$ -carbopirrolico » 350.  
**T. Leone**—Modo semplicissimo per scoprire l'olio di cotone nei grassi e nell'olio di ulivo . . . . . » 355.  
**L. Nicotera**—Sintesi dell'acido timolcinnamico . . . . . » 357.  
**O. Forte**—Sull'acido naftilamidoacetico. . . . . » 361.  
**G. Magnanini**—Sopra l'aldolo . . . . . » 366.  
**P. Gucci**—Ricerche sopra la santonin-ossima e suoi derivati » 367.  
**G. Grassi-Cristaldi**—Sulla santoninifenilidrazina e suoi prodotti di riduzione: iposantonina ed iso-iposantonina . . . » 382.

## FASCICOLO VII.

(pubblicato il 24 luglio 1889)

- G. Pellizzari**—Allossane e basi pirazoliche . . . . . » 397.  
**E. Brugnatelli**—Metodo semplice e sensibilissimo per la ricerca del mercurio nei liquidi organici e soprattutto nelle urine » 418.  
**G. Körner ed A. Menozzi**—Azione della metilammia sugli eteri maleico e fumarico . . . . . » 422.  
**G. Ciamician e F. Anderlini**—Sui tetrabromuri di diallile » 432.  
**V. Wender**—Trasformazione dell'acrilato etilico in  $\beta$ -alanina » 437.  
**L. De Blasi e G. Russo Travali**—Ricerche sul potere riduttore dei microrganismi . . . . . » 440.  
**A. Andreocci**—Azione della fenilidrazina sull'acetiluretano » 448.

## FASCICOLO IX.

(pubblicato il 1 agosto 1889).

- S. Pagliani.**—Sopra alcune deduzioni della teoria di Van't Hoff sull'equilibrio chimico nei sistemi disciolti allo stato diluito.—Nota 2ª . . . . . Pag. 453.
- T. Costa**—Sulle correlazioni tra il potere rifrangente ed il potere dispersivo dei derivati aromatici a catene laterali saturate . . . . . » 478.
- G. Carrara**—Sulla formazione dei cloruri acidi per azione della cloridrina solforica . . . . . » 499.
- T. Leone**—Osservazioni sulla pubblicazione dei D.<sup>ri</sup> L. De Blasi e G. Russo Travali « Ricerche sul potere riduttore dei microorganismi » . . . . . » 504.

## FASCICOLO X.

(pubblicato il 31 agosto 1889).

- L. Pesci**—I. Sopra alcune nuove combinazioni ammoniacali del mercurio; II. Diagnosi dei composti di mercuriammonio . . . . . » 509.
- N. Nasini e A. Scala**—Sulle solfine e sulla diversità delle valenze dello zolfo (Risposta ai signori H. Klinger e A. Maassen) . . . . . » 528.
- G. Errera**—Azione del cloruro di cromile sul cimene . . . . . » 528.
- G. Errera**—Acidi nitrocimensolfonici . . . . . » 533.
- U. Antony e A. Lucchesi.**—Sulla composizione di alcuni solfuri metallici ottenuti per via umida e particolarmente sul solfuro di oro  $Au^2S^2$ —Azione del cloruro aurico, del solfidrato e del polisolfuro ammonico sul solfuro d'oro  $Au^2S^2$  . . . . . » 545.
- A. Angeli**—Sulla difenilacetilendiureina e sopra alcuni suoi derivati . . . . . » 563.

## FASCICOLO XI.

(pubblicato il 18 settembre 1889)

- G. Magnanini**—Sulla trasformazione degli omologhi dell'indolo in derivati della chinolina . . . . . » 568.



- G. Ciamician**—Sulla trasformazione del pirrolo in tetrametilen-  
diammina . . . . . Pag, 578.
- E. Paternò ed A. Peratoner**—Sui due bijoduri di acetilene » 580.
- E. Paternò e G. Minunni**—Ricerche su taluni derivati dell'ac-  
lapacico . . . . . » 601.
- G. Minunni**—Sull'azione della fenilidrazina sull'acido benzidrossa-  
mico . . . . . » 624.
- D. Tivoli**—Azione dell'idrogeno arsenicale sul permanganato po-  
tassico . . . . . » 630.

## FASCICOLO XII.

(pubblicato il 1 dicembre 1889)

- V. Oliveri ed A. Peratoner**—Ricerche sul gruppo furanico—  
I. Sui pretesi isomeri dell'acido piromucico e del furfurolo. » 633.
- E. Paternò**—L'impiego della benzina nelle ricerche crioscopiche. 640.
- E. Paternò**—Sul comportamento delle sostanze colloidali rispetto  
alla legge di Raoult. . . . . » 684.
- L. Balbiano**—Ricerche sul gruppo del pirazolo. Sopra alcuni de-  
rivati della trimetilenfenildiossima. Nota V . . . . » 388.





# GAZZETTA CHIMICA ITALIANA



**Sull'abbassamento molecolare prodotto dall'iodoformio  
nel punto di congelamento della benzina;**

**di E. PATERNÒ**

Raoult, nelle sue ricerche sui punti di congelamento delle soluzioni delle sostanze organiche, ha trovato che l'abbassamento molecolare per ciascun solvente ha sempre due valori, dei quali l'uno, che si produce nella immensa maggioranza dei casi, è sensibilmente doppio dell'altro, e deve considerarsi come l'abbassamento normale.

Le sostanze che producono l'abbassamento molecolare anormale sono in piccolo numero ed ordinariamente non sono le stesse per i diversi solventi; l'acido acetico presenta un piccolissimo numero di eccezioni, mentre nella benzina si ha l'abbassamento metà del normale pur gli alcoli, gli acidi ed il fenol, secondo le ricerche di Raoult, ed anche per le ossime, secondo quelle di Beckmann (B. XXI, p. 766); ed è degno di nota che in ciascun solvente i corpi che producono l'abbassamento normale od anormale appartengano a gruppi ben determinati (Annales t. II, p. 88, 6<sup>me</sup> série). Nel caso della benzina l'eccezione si ha soltanto per sostanze contenenti l'ossidril, sebbene dietro le mie ricerche sul comportamento dei prodotti di sostituzione del fenol e dei suoi omologhi non possa affermarsi la reciproca.

Una sostanza però, oltre agli acidi, agli alcoli, ai fenoli (?),

alle ossime, ha fornito a Raoult dei numeri che lo hanno condotto ad ammettere la formola molecolare doppia di quella generalmente ammessa, e questa sostanza è il jodoformio (Annales, 6<sup>me</sup> série, t. VIII). Trattandosi di un composto di costituzione così semplice e così ricco di un elemento minerale, mi proposi di sottoporlo ad un attento studio per vedere, da un lato, se l'anomalia si estendesse ad altri solventi oltre alla benzina e dall'altro fino a qual punto nella benzina stessa essa si manteneva col variare della concentrazione. Però il jodoformio è troppo poco solubile nell'acido acetico, e dovetti quindi contentarmi di ripetere le esperienze con la benzina. Ecco i risultati ottenuti:

	Peso di iodoformio in 100 di benzina	Abbassamento nel punto di congelazione	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
1)	1,2161	0°,19	0,156	61,46
2)	1,3822	0°,21	0,151	59,49
3)	2,3409	0°,43	0,145	57,13
4)	3,5919	0°,50	0,139	54,76
5)	3,6561	0°,51	0,139	54,76
6)	5,8615	0°,81	0,138	54,37
7)	10,5385	1°,51	0,143	56,34

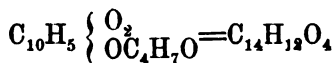
Aggiungerò soltanto a questi dati che la soluzione di jodoformio nella benzina, leggermente gialla appena ottenuta, si colora quasi istantaneamente in bruno, indizio di una parziale decomposizione. Ho quindi voluto esaminare se questa scomposizione progrediva rapidamente col tempo, ma ho trovato che il punto di congelamento delle soluzioni n. 2 e n. 5, determinato sia immediatamente sia dopo 6 ed anche dopo 24 ore, non subiva sensibile modificazione.

Dalle precedenti esperienze risulta che l'abbassamento molecolare prodotto dal jodoformio nel punto di congelamento della benzina deve dirsi normale, e che in ogni modo se dal normale si allontana un poco è in senso contrario a quello richiesto per ammettere una maggiore complessità molecolare, e proverebbe tutto al più che il jodoformio subisce una parziale scomposizione. Evidentemente adunque l'indicazione data dal Raoult era fondata sopra un equivoco.

Osservazioni intorno alla costituzione dell'acido filicico;  
di E. PATERNÒ

Come tutti sanno, fra le sostanze organiche, che la natura ci presenta, pochissime sono state riconosciute quali derivati della naftalina e fra esse il juglone, la santonina e l'acido lapacico. Intorno all'ultimo alcuni anni addietro ho pubblicato un esteso lavoro e dello studio dei suoi importanti derivati sono tuttora occupato. Ha perciò attirato la mia attenzione il lavoro testè pubblicato dal dott. Dacomo sull'acido filicico, perchè mi sembrava che, trattandosi di un derivato del naftochinone, le sue trasformazioni avrebbero potuto fornirmi degli elementi preziosi nella continuazione dei miei studi sull'acido lapacico, il quale, siccome ho chiaramente provato, è appunto un derivato dell'ossinaftochinone. Però l'attenta lettura del lavoro del Dacomo mi ha mostrato che, le conseguenze alle quali egli è venuto, siano per lo meno premature; e mi ha fatto sorgere numerosi dubbi non soltanto nella parte teorica ma anche in quella sperimentale, osservazioni che per l'importanza dell'argomento non credo inutile di rendere pubbliche.

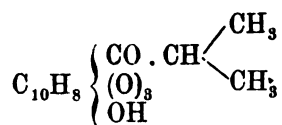
Ed in primo luogo nella Nota pubblicata nei Berichte XXI, p. 2960 è detto che l'acido filicico sia l'etere isobutirico dell'ossinaftochinone. Ora l'etere isobutirico dell'ossinaftochinone non può avere che la formola



e non può esser dotato di proprietà acide, mentre secondo il Dacomo l'acido filicico ha la formola  $C_{14}H_{16}O_5$  e la sua natura acida non è messa in dubbio. Ho per un momento pensato che il Dacomo avesse voluto dire che l'acido filicico era un etere monobu-

tirico di un diossinaftochinone, cioè  $C_{10}H_4 \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ OH \\ OC_4H_7O \end{array} \right. ;$

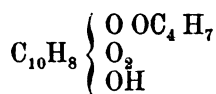
ma, oltrechè anche in questa supposizione si sarebbe avuta una differenza nell'idrogeno, questa ipotesi mi è stata indirettamente contraddetta dal Dacomo stesso con la pubblicazione fatta in Italia del suo lavoro. Ed invero negli Annali di Chimica e Farmacologia, fasc. di novembre 1888, p. 301, egli svolge per l'acido filicico la seguente speciosa formola di struttura :



Ora, pur ammettendo che questa formola comprenda uno o anche più errori di stampa, resta sempre stabilito per lo meno che l'acido filicico sia un derivato di una tetraidronaftalina, sostanza che difficilmente potrebbe generare degli ossichinoni nel vero senso della parola.

Ma questo non è tutto. Tralasciando l'osservazione, non priva di valore, fatta dal Luck sulla natura degli eteri descritti dal Dacomo, come si spiega il fatto che un ossichinone della naftalina, ed ancor più dell'idronaftalina, assorba tanto facilmente 6 atomi d'idrogeno? Esiste in tutta la chimica un solo esempio? Lo stesso acido lapacico, che pur contiene una catena laterale non satura (l'amilene), non ne assorbe che due soli atomi nelle stesse condizioni in cui il Dacomo ha operato.

In quanto poi al composto  $C_{14}H_{22}O_{11}$ , prodotto di ossidazione del supposto acido idrofilicico, esso è un composto assolutamente impossibile, perchè nella ipotesi più favorevole che cioè l'acido filicico abbia la costituzione :



dovrebbe ammettersi che nel nucleo dell'idronaftalina possano sostituirsi con tanta facilità 6 atomi di ossigeno. Ma questa parte del lavoro del Dacomo posa sopra di un errore, tanto più difficile a scoprirsi in quanto che è difficile appunto prevedere che vi si possa incorrere. Il Dacomo stabilisce la formola  $C_{14}H_{22}O_{11}$  fondandosi sulla combustione di un sale di bario, dimenticando che

in tale caso una buona parte del carbonio rimane sotto forma di  $BaCO_3$ , e calcolando quindi (per differenza) come ossigeno il carbonio rimasto sotto forma di  $BaCO_3$ .

Aggiungerò un'ultima osservazione, fra le tante che potrei fare, ed è quella relativa al composto dell'acido filicico con la fenilidrazina. È mai possibile che un ossichinone si combini a 4 mol. di fenilidrazina, come con molta semplicità ammette il Dacomo? Esistono in chimica casi analoghi?

Queste osservazioni congiunte a quelle del Luck mi fanno concludere che non solo finora nulla è conosciuto sulla costituzione dell'acido filicico, ma che è da desiderarsi che lo studio di questa importante sostanza sia ripreso con maggior cura e con più larga base di conoscenze, per evitare di complicare inutilmente, con esperienze mal fatte e con conclusioni senza fondamento, il problema della sua costituzione.

---

### Nuovi tentativi per ottenere il titanio-etile;

di E. PATERNÒ ed A. PERATONER

---

In principio dello scorso anno abbiamo intrapreso talune esperienze per vedere, se fosse possibile, variando le condizioni, di ottenere dei composti organo-metallici del titanio, corrispondenti a quelli che formano il silicio e lo stagno, e fino ad un certo punto anche il germanio (1). Queste ricerche avevano un certo interesse, sia perchè altri sperimentatori, quali Cahours (2) ed A. Schumann (3), non erano riusciti ad ottenere il titanio-etile, sia perchè in generale non è stato finora preparato alcun composto organo-metallico degli elementi che, nei tre grandi gruppi del sistema periodico, costituiscono i sottogruppi più elettro-positivi, ed anzi il Mendelejeff nel prevedere le proprietà dell'ecasilicio, che fu poi il germanio, rilevava che una differenza marcata fra il nuovo elemento ed il titanio

(1) Winkler, *Journal für praktische Chemie*, t. 36, p. 204; 1887.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, III série, t. 62, p. 286.

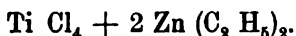
(3) *Berichte ecc.* t. XXI, p. 1080; 1888.



doveva consistere in ciò che *Es*, come *Si*, *C* e *Sn*, avrebbe fornito composti organo-metallici, mentre il titanio, appartenente ad una serie impari del sistema, non avrebbe dato un composto di tal genere (1).

I nostri risultati, quantunque non risolvano completamente la quistione, pure non escludono, almeno ci sembra, la possibilità di ottenere il titanio-etile.

L'azione del cloruro di titanio sullo zinco-etile, come hanno già osservato Cahours e Schumann, è violentissima ed accompagnata da abbondante svolgimento di gaz. Se però si fa gocciolare lentamente il tetracloruro di titanio sullo zinco-etile ben raffreddato, con un miscuglio di sale e neve, ha luogo una reazione egualmente energica, ma senza svolgimento gassoso; e quando si è fatto cadere tanto cloruro di titanio da corrispondere ad 1 molecola per 2 di zinco-etile, pel riposo si rapprende il tutto in una massa solida bruna, che non si altera più per lo scaldamento e dalla quale anzi può eliminarsi per distillazione l'eccesso di uno dei due componenti, se non furono adoperati esattamente nel rapporto sopra indicato. Il cloruro di titanio e lo zinco-etile si combinano adunque per formare il composto solido



Questa sostanza è decomposta violentemente dall'acqua dando origine a prodotti gassosi e ad una notevole quantità di zinco libero, oltre a piccole quantità di un olio che può separarsi per distillazione col vapor d'acqua. Impiegando, in 15 operazioni distinte, 150 grammi di zinco-etile e la corrispondente proporzione (gr. 120) di cloruro di titanio, decomponendo con acqua e distillando in una corrente di vapore, siamo riusciti ad ottenere circa 4 grammi di sostanza oleosa.

Questa sostanza non ha punto di ebollizione costante, ma distilla da 120° sino a circa 300°; però può dividersi in due porzioni, una che bolle fra 120° e 130°, l'altra da 220°-270°.

La prima porzione trattata con acido nitrico fumante si libera da tracce di titanio che contiene, e fu riconosciuta per *ottano*  $\text{C}_8 \text{H}_{18}$ . Infatti gr. 0,1580 di sostanza fornirono gr. 0,2279 di acqua e gr. 0,4871 d'anidride carbonica.

(1) *Moniteur scientifique* 1879, p. 725. — *Annalen, Supplem.* VIII, p. 202.

Cioè per cento :

Carbonio. . . . 84,06  
Idrogeno. . . . 16,02

mentre per la formola  $C_8 H_{18}$  si calcola :

Carbonio. . . . 84,27    %  
Idrogeno. . . . 15,79    „

La densità gassosa, determinata col metodo di Meyer nel vapore di benzoato d'etile, fu secondo i seguenti dati :

$s = \text{gr. } 0,119$   
 $H_0 = 756,0^{\text{mm}}$   
 $t = 28^\circ$   
 $w = 29^{\text{mm}}$   
 $V = 24 \text{ c. c.}$

trovata eguale a                    4,42

calcolandosi per la formola  $C_8 H_{18}$   
3,95

La porzione bollente verso  $270^\circ$  contiene notevole proporzione di titanio. All'analisi ci ha fornito i risultati seguenti :

I gr. 0,1602 diedero gr. 0,2004 di acqua e gr. 0,4603 d'anidride carbonica;

Il gr. 0,3767, ossidati con acido nitrico fumante in tubo chiuso diedero gr. 0,0485 di anidride titanica.

Si calcola da questi numeri :

Carbonio . . . . 78,37    %  
Idrogeno. . . . 13,91    „  
Titanio. . . . . 7,73    „  

---

100,01

Questa composizione non corrisponde a quella del titanio-tetraetile  $Ti (C_2 H_5)_4$  che avrebbe dovuto formarsi nella reazione, e per la quale si calcola :

Carbonio. . . . 58,53  
Idrogeno. . . . 12,19  
Titanio , . . . 29,26

In quanto alla densità gassosa, nei vapori di naftilamina si ebbero col metodo di Meyer i seguenti risultati:

$$\begin{aligned} s &= \text{gr. } 0,0706 \\ H_0 &= 755,4^{\text{mm}} \\ t &= 28^{\circ} \\ w &= 28^{\text{mm}} \\ V &= 11 \text{ c. c.} \end{aligned}$$

Da ciò si calcola:

$$D = 5,74$$

mentre per la formola sopra indicata si calcola

$$D = 5,46$$

Se però si suppone che nel prodotto analizzato tutto il titanio, che ascende a 7,73 %, si trovi sotto forma di titanio-etile, allora si calcola che ad esso corrispondono il 15,46 di carbonio ed il 3,22 di idrogeno della quantità trovata, e restano quindi disponibili sotto altra forma di combinazione 62,91 di carbonio e 10,69 d'idrogeno. Queste ultime proporzioni di carbonio ed idrogeno che nel corpo analizzato non sarebbero in combinazione al titanio e che è legittimo supporre costituiscano un idrocarburo mischiato al titanio-etile, ridotte a composizione centesimale danno:

$$\begin{aligned} \text{Carbonio} & . . . . 85,4 \\ \text{Idrogeno} & . . . . 14,5 \end{aligned}$$

numeri che si avvicinano notevolmente a quelli richiesti dalla teoria appunto per l'ottano.

A noi sembra adunque giustificato la supposizione che il prodotto analizzato sia un miscuglio di titanio-etile e di ottano. Ciò è anche avvalorato dal fatto, che da una frazione, la quale passava fra 220-230° e nella quale abbiamo trovato 78,54 % di carbonio e 14,06 % di idrogeno (1), trattandola con acido nitrico fumante si può ricavare dell'ottano: non che dall'altra osservazione che ridistillando il prodotto bollente a 270-275° se ne abbassa notevolmente il punto di ebollizione.

Dal complesso di queste esperienze adunque, per quanto in-

(1) gr. 0,1886 fornirono gr. 0,1753 di acqua e gr. 0,8998 di anidride carbonica.

complete, a noi sembra possa dedursi che nell'azione dello zinco-etile sul tetracloruro di titanio, quantunque la maggior parte dei prodotti subisca una profonda alterazione, purtuttavia si formi un composto organico contenente titanio, probabilmente anzi il titanio-tetraetile. Questo composto, il cui punto di ebollizione è situato verso i 270°, deve essere pochissimo stabile e allo stato isolato, non deve potersi distillare sotto la pressione ordinaria, sicchè siamo convinti che ripetendo la preparazione sopra più grande scala e distillando a pressione ridotta, non sarà impossibile avere il titanio-etile. — Del resto il Mendelejeff non ha già negato la possibilità dell'esistenza di composti organo-metallici pel titanio e gli elementi analoghi, ma ha soltanto affermato che essi si sarebbero ottenuti difficilmente ed avrebbero manifestato un comportamento diverso dei corpi organo-metallici finora conosciuti (1).

Non priva d'interesse è la formazione dell'ottano da noi osservata in questa reazione, sia esso un prodotto diretto dell'azione dell'acqua sul composto  $TiCl_4 + 2 Zn(C_2H_5)_2$ , sia esso un prodotto di decomposizione del titanio-etile o di un corpo analogo, da poichè finora fra gl'idrocarburi che si ottengono dallo zinco-etile, naturalmente in reazioni nelle quali non s'impieghino altri composti carbonici, non sono stati osservati che quelli contenenti al massimo 4 atomi di carbonio.

Non nascondiamo che per un momento ci è sorto il dubbio che nel nostro cloruro di titanio, sebbene purificato per ripetute distillazioni frazionate, potesse essere contenuto dell'ecasilicio (Germanio), il quale secondo Mendelejeff e come ha provato il Winkler fornisce un composto tetraetilico, e che l'azione dello zinco-etile fosse un metodo di separazione, del resto molto razionale, del germanio dal titanio. Ma tenute presenti le esperienze di Thorpe, ci sembra che la quantità di composto organo-metallico da noi ottenuta da 120 grammi di cloruro di titanio sia troppo grande, perchè il nostro dubbio possa essere fondato.

Siamo solo dolenti che le risorse del laboratorio non ci abbiano finora consentito di ripetere il lavoro sopra più vasta scala, sicchè abbiamo dovuto contentarci di pubblicare questa breve notizia.

---

(1) Liebig's Annalen, Suppl. VIII, p. 152.

## Sulla composizione di alcune recenti lave vesuviane;

nota del Prof. G. FREDA

---

Dopo il violento parossismo finale del 26 aprile 1872, che chiuse in modo così luttuoso il breve periodo eruttivo, cominciato nel gennaio del precedente anno, l'attività del nostro vulcano parve quasi interamente sopita per qualche tempo; quando, sul finir del 1875, sprofondatosi il pavimento del cratere, si ristabilì la comunicazione fra l'atmosfera e le profonde regioni, nelle quali ribolle la lava; e la colonna di fumo fu vista di nuovo elevarsi sulla vetta del monte. Cupi rombi sotterranei cominciarono a farsi sentire, accompagnati da lievi scosse; e più tardi i primi bagliori, pria incerti e deboli, poi sempre più vivi, apparvero nella notte sul cono. Ma il sollevamento del magma lavico, nel monte eruttivo, fu ben lento; e solo nel luglio del seguente anno esso raggiunse il fondo del cratere, e cominciò a traboccare, dilagando sul pavimento di esso. Da quel punto cominciò il lungo periodo del riempimento della vasta cavità craterica, durante il quale l'eruzione fu, per così dire, interna ed invisibile alle regioni circostanti; gli abitatori delle quali non scorgevano talvolta, che il turbinio dei massi incandescenti, lanciati in aria dalle più gagliarde esplosioni.

Ed il periodo sopradetto si prolungò sino al novembre 1878; quando, colmato finalmente il cratere, la prima lava riversossi sul fianco del cono, per l'ampia smarginatura fatta nel labbro di esso dall'ultima eruzione. La piccola corrente discese lentamente sino al piede del monte, ed ivi arrestossi, sia perchè scarsamente alimentata, sia per l'estrema viscosità della massa; donde il torpido incesso di essa, ad onta del fortissimo pendio. Intanto gli sgorgi di lava, consolidandosi quasi immediatamente dopo la loro uscita e rappigliandosi in informi grumi, questi accumulandosi sull'orlo della smarginatura suddetta, creavano sempre nuovi e maggiori ostacoli al libero efflusso dell'igneo corrente. Per tal modo questa, costretta a deviare ad ogni passo, sboccando ad un tratto verso sinistra, si diresse obliquamente verso l'estremità superiore

della ferrovia funicolare, che fu, in quella occasione, minacciata di estrema rovina.

Dopo qualche anno l'attività eruttiva sembrò trasportarsi sul lato opposto, cioè verso il fianco meridionale ed orientale del monte; colà ove la parete di esso, più debole e sottile, minor resistenza opponeva alle interne pressioni. Nuove squarciature si formarono successivamente, e ne uscirono correnti poco poderose; le quali, o si arrestarono alla base del cono, o di poco l'oltrepassarono, distendendosi in gran parte sulle antiche lave, od anche invadendo qualche sottil lembo di terreno boschivo. In tal modo, per tacer delle piccole lave discese verso l'atrio del Cavallo, si formarono quelle gigantesche controscarpe di lava bruna, che si veggono addossate al fianco del monte, al di sopra di Bosco Reale e Bosco Tre Case; e le quali hanno alterato così stranamente, da quel lato le armoniche linee, che pria segnavano il profilo del cono vesuviano.

Da qualche anno le lave ora si riversano verso il confine orientale dell'Atrio, ed in direzione della contrada, detta *del Mauro*, in quel di Ottaiano; con frequenti alternative di rallentamento e di risveglio d'attività, ed apertura di nuove bocche d'eruzione, a misura che le precedenti si ostruiscono. Per tal modo le numerose correnti laviche, venute fuori dal vulcano dal 1878 in poi, sovrapponendosi le une alle altre, sono in parte scomparse, o saranno ricoperte da quelle che tuttora ne escono, ovvero anche sepolte sotto i prodotti delle prossime eruzioni. Ciò m'indusse a raccogliere successivamente qualche esemplare di queste lave, sia per un certo interesse storico, sia per osservare quali modificazioni il magma lavico subisca, nella chimica costituzione e nell'aspetto fisico durante un lungo periodo eruttivo; come è quello che oggidì attraversa il nostro vulcano.

#### *Lava del 1884*

Le mie indagini cominciarono sugli esemplari di questa lava; perchè alla superficie di essa mostrossi, con straordinaria frequenza, un prodotto d'aspetto singolare, il quale, o non era stato prima notato sulle lave vesuviane, ovvero, per la sua poca appariscenza, non aveva destato la curiosità degli osservatori. La superficie infatti della corrente apparve, in qualche punto, rivestita da una

velatura metallica; la quale (per quanto dalla descrizione fattane potevasi argomentare) mostrava una certa somiglianza con quella che il Silvestri aveva osservata sulla lava Etna del 1865, e determinata per *azoturo di ferro*. Il colore della patina metallica era vario, ordinariamente bronzato, talvolta argentino e in qualche caso vagamente iridato: lo splendore vivacissimo, ed inalte-  
rabile all'aria (il prodotto studiato dal Silvestri era invece alterabilissimo). La sostanza suddetta mostravasi poi sempre fortemente aderente alla massa litoidea sottoposta; e la sua durezza era tale, che la superficie della lava, che ne era spalmata, facevasi con difficoltà intaccare da una punta d'acciaio.

Non essendomi riuscito di staccare dalla roccia pur la minima scaglia dello strato splendente che la rivestiva, mi decisi ad aspettare, sperando d'incontrare quella sostanza in condizioni più favorevoli alla separazione di essa.

E questa sostanza si riprodusse infatti alla superficie delle altre correnti laviche, uscite negli anni seguenti dal seno del vulcano, ma sempre nelle stesse condizioni; cioè così tenacemente unita alla lava, da rendere assolutamente impossibile l'isolamento di essa. La sola analogia d'aspetto quindi, in mancanza d'analisi, poteva far credere che la sostanza sopradetta avesse la stessa composizione di quella osservata dal Silvestri all'Etna. Considerando tuttavia che l'analogia rappresenta un criterio troppo fallace e mal sicuro nel campo della chimica, dopo aver aspettato invano che quel singolare prodotto si presentasse in tali circostanze da permetterne il distacco dalla superficie lavica, dovetti contentarmi di eseguire su di esso alcuni saggi qualitativi, che avessero potuto spargere un po' di luce sulla sua costituzione. A tal uopo volli adoperare i numerosi esemplari, da me posseduti, della lava del 1884, sulle quale in maggior copia, e più appariscente, erasi formata quella problematica sostanza.

La patina metallica, che a mò di vernice distendevasi alla superficie della lava suddetta, investita dal dardo del canuello, mostrava indizii di fusione; e, dopo l'esperimento, la superficie, pria unita e tersa, appariva spugnosa e come bucherellata quasi per effetto di svolgimento di bollicine gassose. La sostanza suddetta era poi attaccata solo dagli acidi concentrati, e lentamente a freddo; mentre a caldo l'attacco era più o meno rapido: e la super-

ficie della lava, spogliata di quella velatura splendente, mostravasi rugosa ed appannata. Tra gli acidi organici più attivo appariva l'ossalico in soluzione concentrata, e fra i minerali l'azotico; quest'ultimo infatti, messo a contatto dello strato metallico, lo corrodeva in brevi istanti, e il liquido tingevasi vivamente in giallo, dando poi coll'ammoniaca un notevole precipitato, costituito essenzialmente di ossido ferrico.

Dopo questi saggi preliminari, staccai dalla lava le scheggie superficiali, rivestite di quel velo metallico, e le ridussi in polvere; e poichè questa, riscaldata fortemente in un tubo da saggio, forniva un lieve anello bianco, (che mostravasi formato da cloruro ammonico), le sottoposi a prolungati lavacri a caldo con acqua distillata, e rasciugatala diligentemente, l'adoperai poi varii saggi. Nello stesso tempo, tolsi dalla massa interna degli stessi esemplari (a 2 o 3 centimetri di distanza dalla superficie) altri pezzetti di roccia che ridotti in polvere, furono sottoposti agli stessi trattamenti del materiale risultante dalle scheggie esteriori.

1° La polve delle scaglie superficiali, riscaldata con una soluzione concentrata di potassa, forniva ammoniaca, riconoscibile alla azione sulle carte reattive, ed ai fumi che si formavano intorno ad una bacchetta bagnata nell'HCl ed avvicinata all'apertura del tubo.

2° La suddetta polvere, messa in una navicella di platino e riscaldata fortemente in un tubo attraversato da una corrente d'idrogeno, dava notevole sviluppo d'ammoniaca, tanto da formare copioso precipitato nel liquido di Nessler.

3° Lo stesso svolgimento di gas ammoniaco, sebbene più scarso, aveasi facendo passare sulla sostanza, in tal modo riscaldata, una corrente di vapore acquoso.

4° Nessuna produzione sensibile d'ammoniaca si ebbe, ripetendo gli stessi saggi sulla polvere della roccia presa dagli strati interni degli esemplari esaminati. Solo, facendo uso della sostanza *non lavata*, ottenevasi al solito il lievissimo anello bianco di cloruro ammonico, a poca distanza dal tratto del tubo ove trovavasi la navicella di platino contenente la sostanza suddetta.

5° La polve delle scaglie superficiali (pria lavata accuratamente sempre) attaccata coll'acido azotico a caldo, ed evaporando la soluzione per eliminare l'eccesso d'acido, e poi trattando il residuo



con soluzione di potassa, si aveva notevole svolgimento d'ammoniaca.

6° La polvere sopradetta, calcinata pria al rosso nascente, e sottoposta agli stessi trattamenti, non forniva più tracce di gas ammoniacale.

Fatti questi sommarii saggi, che sembravano confermare la presenza d'un *azoturo* nello strato superficiale della lava, coperto di quella velatura metallica, restava ad indagare quale fosse il metallo che, unito all'azoto, formasse quella sostanza d'aspetto così singolare e caratteristico. E poichè, come dicemmo, era affatto impossibile la separazione meccanica di essa dalla lava sottoposta, nè potevasi ciò ottenere per mezzo degli acidi (che attaccavano nello stesso tempo gli elementi della roccia), volli almeno operare su di un prodotto, nel quale la sostanza sopradetta fosse mescolata alla minor quantità possibile di materiale lavico. A tal fine mi detti a staccare, con somma pazienza, le sottili scaglie che facevano rilievo sulla superficie della lava, nonchè i tenui sepimenti che, distendendosi da una parete all'altra, separavano incompletamente le numerose cellette da cui era scavato lo strato esteriore di quella. E sottoponendo ad analisi il materiale così ottenuto, e paragonando la composizione centesimale di queste scaglie superficiali con quella della massa lavica sottoposta, potetti costatare che, (mentre le proporzioni relative degli altri elementi, sia tra loro sia rispetto alla silice, restavano quasi invariate) la sola quantità del ferro trovavasi sensibilmente accresciuta nello strato superficiale della lava, spalmato di quel velo metallico. Tal differenza, inoltre era tanto più rilevante, quanto maggiore era la sottigliezza delle scaglie adoperate nell'analisi; onde un tale eccesso di ferro, trovato nello strato lavico superficiale, mostra che il suddetto metallo sia quello che, combinato all'azoto, costituisce quel prodotto di tanta singolare apparenza, che da qualche anno, per condizioni ignote, si va con tanta frequenza formando sulle lave vesuviane.

I risultati delle analisi fatte sono i seguenti:

- a. Massa lavica presa a 2 cm. dalla superficie.
- b. Scaglie superficiali, coperte di quella velatura metallica.
- c. Scagliette sottilissime.

	a.	b.	c.
SiO <sup>2</sup>	48,06	46,53	44,49
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	18,37	"	"
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	10,62	11,86	17,20
CaO	9,46		
MgO	3,51		
K <sup>2</sup> O	5,63		
Na <sup>2</sup> O	1,80		
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0,69		
	<hr/>		
	98,14		

*Lava del 1886*

Questa lava si presenta di color bigio ferrigno scuro, e la massa interna di essa appare disseminata di vari cristalli di augite, e di copiosi e cospicui noduli leucitici. Questi raggiungono ordinariamente il diametro di 7 ad 8 mm. e sono costituiti da un aggregato di piccoli e mal terminati cristalli di leucite, più o meno tenacemente fra loro aderenti, nei quali talvolta si rivela distintamente la forma trapezoedrica delle loro facce.

La superficie della lava mostrasi poi unita e splendente, e d'aspetto quasi piceo; e la sottil velatura, che la ricopre, osservata sui margini sottili, appare trasparente e di color giallastro o lionato.

La roccia polverizzata gelatinizza a contatto dell'acido solforico diluito con 2 volumi d'acqua; al dardo del cannello fonde in vetro bruno.

a. Analisi della massa lavica.

b. " della leucite in essa contenuta.

	a.	b.
SiO <sup>2</sup>	48,56	55,68
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	17,91	22,80
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	11,03	tracce
CaO	8,94	0,43
MgO	3,68	"
K <sup>2</sup> O	6,21	17,06
Na <sup>2</sup> O	1,65	3,19
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0,77	"
	<hr/>	<hr/>
	98,75	99,16

*Lava del 1887*

Essa presenta aspetto quasi analogo alla precedente, sebbene al microscopio appaia meno ricca di massa fondamentale. I noduli di leucite sono meno cospicui, e di color grigiastro scuro, e contengono inoltre copia notevole d'inclusi. Più copiosi invece appaiono i cristalli d'augite.

Essa presenta la composizione seguente:

SiO <sup>2</sup>	43,40
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	18,09
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	10,81
CaO	9,53
MgO	3,45
K <sup>2</sup> O	5,48
Na <sup>2</sup> O	2,13
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0,62
	98,51

Quanto poi al metodo seguito nelle sopradette analisi, esso è quello dapprima proposto dal Deville, coll'utile modificazione che vi apportò il Cossa. Rispetto poi all'anidride fosforica, nella determinazione di essa ho adoperato il processo del Sonnenschein precipitandola dalla soluzione nitrica col reattivo molibdico; e poi, disciolto il precipitato giallo nell'AzH<sup>3</sup> riprecipitando da questa l'acido fosforico allo stato di sale ammonico-magnesiaco, sotto la qual forma esso fu dosato.

Napoli, Liceo Antonio Genovesi.

---

**Sulla costituzione chimica delle sublimazioni saline  
vesuviane**

**Breve nota del Prof. GIOVANNI FREDA**

---

Coll'analisi di questi prodotti ho inteso di aggiungere un modesto contributo alla lunga serie di importantissimi lavori, com-

più dal mio venerato maestro Scacchi, intorno alle sublimazioni saline del nostro vulcano.

Tutti sanno infatti che, fra le altre scoperte, le indagini dello illustre direttore del Museo Mineralogico misero in luce un fatto singolare; che cioè quelle produzioni, le quali pria credevansi costituite essenzialmente di cloruro sodico, contenevano anche, ed in notevole copia, il cloruro potassico: la quantità del quale, nel maggior numero dei casi era inoltre superiore a quella del primo. Infatti, su ben 15 saggi di sostanze saline, prodottesi in diverse epoche sul vulcano e sottoposte ad analisi, non meno di dodici trovansi nella condizione suddetta.

I risultati di queste indagini vedonsi riassunti in una memoria inserita nel rendiconto della R. Accademia delle Scienze del dicembre 1873; e dando uno sguardo al quadro ivi riportato si scorge che la proporzione relativa fra i due cloruri suddetti non solo è diversa nelle diverse epoche, ma presenta anche strane variazioni nei prodotti forniti dal vulcano nella stessa epoca ed in condizioni del tutto analoghe. Così fra le analisi sopradette, avviene quattro che si riferiscono a produzioni saline raccolte sulla lava, che sgorgò dal fianco squarciato del vulcano nella memoranda notte del 26 aprile 1872; ed io le riporto dal quadro.

In questo la quantità del *potassio* è ritenuta dall'Autore costante ed eguale a 10; e ad essa si raffrontano le quantità rispettive del *sodio*, che insieme col primo, trovasi combinato al cloro.

K : Na

- |   |             |
|---|-------------|
| 1. Sale cristallizzato; dai massi del cono caduti sulla lava dell'Aprile 1872 . . . . . | 10 : 0, 62  |
| 2. Sale cristallizzato; dai massi del cono caduti sulla lava dell'Aprile 1872 . . . . . | 10 : 6, 10  |
| 3. Stalattiti saline fistolose; da una grotta della lava dell'Aprile 1872 . . . . .     | 10 : 5, 23  |
| 4. Croste tubercolose; dalla lava dell'Aprile 1872                                      | 10 : 12, 60 |

Questi singolari fatti m'indussero a credere, che non fosse addirittura inutile di continuare l'opra del Maestro; e d'altra parte, possedendo parecchi saggi di prodotti salini, raccolti sul nostro vulcano posteriormente all'epoca sopradetta, mi decisi ad analizzarli.

La raccolta di queste sublimazioni fu da me cominciata, quando,

chiamato all'ufficio d'assistente all' osservatorio Vesuviano, faceva le mie periodiche ascensioni sul cratere; nè posso celare che il mio disegno fosse quello d'indagare quale corrispondenza vi fosse fra il maggiore o minor grado d'attività eruttiva del vulcano, e la costituzione delle sostanze saline che su di esso si sublimavano. È inutile di dire come, avendo abbandonato l'ufficio suddetto, io non abbia potuto mettere in atto il mio disegno; non dimeno, nelle escursioni fatte al Vesuvio dopo quel tempo non ho tralasciato di raccogliere qualche altro saggio di produzioni saline, delle quali espongo le analisi.

## I.

## STALATTITI SALINE; DAL CRATERE VESUVIANO NEL 1884.

Comincio da queste, senza tener conto dell'ordine cronologico, sia per l'aspetto più specioso che esse presentano, sia perchè in esse furon determinati, oltre i costituenti principali, anche gli elementi accessori. E ben ne valeva la pena; poichè in queste sublimazioni, all'infuori degli elementi ordinarii e della presenza di tracce di Nichelio, si rivela anche quella del *Litio*, in quantità in vero tenuissime, ma pur tale da poter essere ponderalmente determinata.

Le stalattiti suddette si mostrano or piene e solide, or fistolose e cave, colla interna cavità ingemmata di cristallini cubici; alcune di esse inoltre presentano superficie leggermente rubiginosa.

La massa salina, che le costituisce, è alquanto deliquescente all'aria umida; e calcinata lievemente, dopo il completo disseccamento, dà poca acqua ed un tenue anello bianco, costituito da cloruro ammonico.

Essa poi si scioglie nell'acqua, lasciando un lieve residuo (poco oltre il 3 ‰); il quale alla sua volta si discioglie quasi totalmente negli acidi, e con effervescenza, ad eccezione di poca silice, che resta indisciolta.

La forma stalattitica di questo prodotto, e la sua costituzione molto complessa, mostrano che esso risulta da una vera lisciviazione dei materiali del cono vesuviano.

Le acque infatti che su questo cadono e in esso s'infiltrano, di-

sciogliono le sostanze solubili che incontrano sul loro cammino; e poi gocciolando dalla volta delle cavità, danno origine a quelle singolari forme, che talvolta, raggiungono notevoli dimensioni.

Queste masse saline, depostesi così per evaporazione dal seno delle acque, decrepitano all'azione del calore; ciò che non fanno quelle, che sotto forma di croste si depositano sui labbri delle fumarole o dei crepacci, dal cui interno allo stato vaporoso si svolgono.

Ad ogni modo, ecco i risultati dell'analisi, tanto della parte solubile, quanto del residuo insolubile:

1. <sup>a</sup> Parte solubile		2. <sup>a</sup> Parte insolubile.	
CaSO <sup>4</sup>	1,22	SiO <sup>2</sup> libera	0,48
KCl	58,67	CaCO <sup>3</sup>	0,84
NaCl	33,06	MgCO <sup>3</sup>	1,23
CaCl	1,78	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0,37
MgCl	0,89	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0,16
LiCl	0,07	CuO	} tracce
Residuo insolubile	3,08	MnO	
Acqua e perdite	1,33	NiO	
<b>TOTALE</b>	<b>100,00</b>		<b>3,08</b>

Il Litio fu dosato allo stato di fosfato, seguendo, sia nell'estrazione del suo cloruro, sia nella precipitazione di esso col fosfato sodico (dopo l'accurata eliminazione delle terre alcaline) tutti i precetti indicati dal Fresenius. Il dosamento fu fatto su grammi 17 di sostanza; da questa s'ottennero gr. 0,019 di 3LiO.P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, che corrispondono a 0,0121 di LiCl, la quantità del quale risulta quindi uguale a 0,07 % del prodotto esaminato.

## II.

### CROSTE TUBERCOLOSE; DAL CRATERE 1875.

KCl	66,38
NaCl	32,11
	<hr/>
	98,49

## III.

SALE IN CRISTALLI CUBICI; DAL CRATERE 1881.

KCl	68,20
NaCl	31,03
	<hr/>
	99,23

## IV.

GROSSE STALATTITI BIANCHE; DAL CRATERE 1886.

KCl	15,41
NaCl	81,93
CaSO <sup>4</sup>	1,26
	<hr/>
	98,60

## V.

CROSTE TUBERCOLOSE BIANCHE; DALLA LAVA DEL MAURO, 1887.

KCl	43,71
NaCl	54,20
	<hr/>
	97,91

## VI.

CROSTE SALINEB IANCHE, INQUINATE DIVERDICCIO; LAVA DEL MAURO, 1888.

KCl	24,18
NaCl	73,89
	<hr/>
	98,07

Come ben si vede, anche in queste sublimazioni allo stesso modo che in quelle analizzate dal Prof. Scacchi, il cloruro potassico, nel maggior numero dei casi, predomina sul sodico; il quale fatto non si incontra, per quel che io sappia, nei prodotti analoghi d'altri vulcani.

Al qual proposito, non posso lasciar di notare che la presenza di sì gran copia di sali di potassa nelle sublimazioni del nostro

vulcano non potrebbe fornire un valido argomento contro l'ipotesi della penetrazione delle acque marine nel focolare vulcanico, e il loro intervento quindi nel processo eruttivo. Nelle acque marine infatti la quantità dei sali di potassa è ben lieve rispetto a quella dei sali di soda; ma supponiamo che queste acque, (sia per infiltrazione lenta, sia talvolta per irruzione in massa), vengano a contatto di un magma lavico incandescente, nel quale predominino i silicati potassiferi: che cosa dovrà allora avvenire?

Per rispondere a questa domanda, gioverà qui ricordare l'azione esercitata del cloruro sodico, a temperatura molto elevata, su parecchi silicati. Fra questi l'Ortosa e la Leucite, in tali condizioni, s'assimilano, per così dire, una certa quantità di *soda*, eliminando una corrispondente proporzione di *potassa*; onde ne avviene che il cloruro sodico, che si sublima nell'alto del crogiuolo nel quale si opera, trovasi commisto a quantità più o meno notevoli di *cloruro potassico*.

Questa sostituzione d'elementi per via ignea, che alcuni attribuiscono alla cosiddetta *azione delle grandi masse*, a mio credere, è anche in parte dovuta al grado di volatilità alquanto maggiore, che possiede il cloruro di potassio rispetto a quello di sodio.

Ad ogni modo, la reazione sopradetta può dare una soddisfacente spiegazione del fatto, che nelle sublimazioni vesuviane trovinsi costantemente associati i due cloruri suddetti, e con frequente predominio del primo rispetto al secondo. Inoltre essa può renderci conto della variabile costituzione che offre la Leucite nelle diverse lave, sia dell'antico M. Somma sia del moderno Vesuvio; le analisi infatti dei cristalli di essa, isolati dalla massa lavica, ci rivelano la parziale sostituzione della soda (in copia più o meno notevole), alla potassa, che rappresenta la base protossida *normale* del minerale suddetto.

---

**Intorno alla Senegina, glucoside della Poligala virginiana;**

**di A. FUNARO**

---

La Poligala virginiana universalmente adoperata oggi in medicina specialmente nelle affezioni dell'apparecchio respiratorio è la



radice della *Polygala senega*, conosciuta in Europa fino dal principio del secolo, e proveniente dall'America settentrionale.

Lo studio di questa pianta è ben lungi dall'essere compiuto.

Le prime analisi chimiche di questa pianta risalgono appunto al principio del secolo, e furono eseguite da Gelhen e Feneulle (V. Berzelius P. II, Vol. 3, p. 189).

Gelhen vi trovò p. 7, 5 di una resina molle, p. 26, 85 di materie estrattive, p. 9, 5 di gomma e albumina, e p. 6, 15 di una sostanza particolare cui diede il nome di *seneguina* o *senegina*. La descrizione di questa sostanza ce la presenta come una materia grigia, translucida, dura e fragile, di sapore irritante, che si fa sentire specialmente in gola, starnutatoria e spumeggiante con l'acqua.

Più tardi Quevenne (1) estrasse dalla poligala per mezzo dell'alcole una sostanza amorfa, a reazione acida, che depurata, viene descritta come polvere bianca amorfa, inodora, solubile in alcool caldo, dotata di sapore acre, persistente caratteristico, riconoscibile per una reazione coll'acido solforico concentrato, prima in giallo, poi gradatamente volgente al rosa e al rosso violetto.

Questa sostanza è stata denominata da Quevenne, acido poligalico. L'analisi elementare ha dimostrato contenere in 100 parti 55, 70 di carbonio, 7, 53 di idrogeno e 36, 77 di ossigeno. La formola non si può stabilire, dice Quevenne, mancando il controllo di sali cristallizzati.

Più tardi nel 1855 Bolley ha nuovamente studiata la poligala (2) ed ha constatato che l'acido poligalico di Quevenne non è altra cosa se non la sostanza che Gelhen aveva estratta dalla stessa pianta e denominata *senegina*.

Esso ha confrontato la *senegina* colla *saponina* che Bussy ha estratto dalla *Saponaria* e dalla *Gypsophyla*, notando la somiglianza grandissima fra le proprietà delle due sostanze. Ha fatto l'analisi di entrambe e ha trovato nella *saponina* 48,64 di carbonio e 6,8 di idrogeno e nella *senegina* 52, 83 di carbonio e 6, 2 di idrogeno. Però nonostante questa grande differenza nella composizione, tenuto conto della somiglianza delle proprietà fisiche delle due so-

(1) Ann. der Chem. und Pharm. XX 34 e XXVIII 248.

(2) Ann. der Chem. und Pharm. XC 211.

stanze, e della somma difficoltà che si incontra ad ottenerle pure, afferma senz'altro che i due principii amari sono una medesima cosa, e che non c'è altra differenza fra loro se non quella che trova la sua espressione nell'analisi elementare (*Kein Unterschied als der welcher in obigen Analysen ihren Ausdruck finden* (1).

La proprietà che ravvicina di più la senegina alla saponina è quella che entrambe le sostanze hanno di scomporsi sotto l'azione degli acidi diluiti, somministrando un corpo fioccoso gelatinoso che Bolley chiamò *sapogenina*. Egli dichiara però che non è riuscito a conoscere in nessun modo la natura di questa sostanza.

Dopo Bolley altri autori come Rochleder (2) Christophson (3) Procter (4) hanno riscontrato la presenza della saponina su molte piante e specialmente nella *Saponaria*, nella *Lycius*, nella *Gypsophyla*, nell'*Agrostemma Giftrago*; e vista la grande diffusione che la saponina ha in natura, hanno affermato senz'altro con Bolley che anche l'acido poligalico o la senegina non erano se non saponina.

Alla saponina venne riconosciuta la natura di un glucoside: e Rochleder studiando lo sdoppiamento di questa sostanza e i prodotti della sua decomposizione (5) trovò in qualche caso sapogenina, in altri casi materie incrostanti, e in genere prodotti tanto diversi l'uno dall'altro da far credere che le saponine non sono tutte uguali.

Christophson (1874) preparò le saponine precipitandole con barite e poi decomponendo il precipitato baritico constatò che spesso la saponina si trova accompagnata con altre sostanze che difficilmente si distinguono, e concluse senza pure avere studiato fra le varie saponine quella della poligala, mantenendo il dubbio che le varie saponine non siano una medesima sostanza. Da 11 analisi di saponine diverse trae una media che conduce a 54, 117 % di carbonio e 8, 251 % di idrogeno.

Frattanto varii principii estratti da piante confusi tempo indietro per le proprietà loro colla saponina venivano da questa di-

(1) Ann. der Chem. und Pharm. XC 211.

(2) Chem. Centr. Blatt. 1867 p. 925.

(3) Jahresh. über die F. der Chem. 1875 p. 832.

(4) Idem 1863 p. 393.

(5) Chem. Centr. Bl. 1867 p. 926.

stinti e identificati come è noto a tutti, per esempio la ciclamina, la pariglina o smilacina ecc.

In conclusione, a parte il glucoside della poligala che è fra i meno studiati, neppure le varie saponine delle cariofillee non hanno finora una composizione ben fissata nè caratteri tali da specificarle nettamente.

---

Io ho intrapreso lo studio della poligala e mi sono proposto:

1. di preparare l'acido poligalico secondo il metodo proposto da Quevenne, poi estrarre la senegina o saponina con altri metodi, e specialmente facendo uso di solventi neutri graduati, e verificare se si ottiene la medesima sostanza.

2. Studiare le proprietà di questa o di queste sostanze e metterle a confronto con le saponine meglio studiate quali sono quelle della Saponaria o dell'Agrostemma di Rochleder e di Christophson.

3. verificare il modo di sdoppiamento del glucoside e studiare la composizione del prodotto di questo sdoppiamento che si dà finora in modo molto incerto.

4. ricercare se la poligala contiene altri principii speciali, e quali, oltre al glucoside in parola.

Finora però mi sono limitato allo studio del glucoside senegina e del prodotto della sua scomposizione.

Ho trattato dapprima gr. 500 di poligala secondo il metodo di Quevenne con alcool a 85° a caldo. Ho concentrato la soluzione alcoolica a consistenza siropposa, e l'estratto ho esaurito con etere per togliere le sostanze grasse e resinose. L'estratto alcolico dopo eliminazione dell'etere, è stato stemperato in pochissima acqua, e vi si è aggiunto poi alcoole a 85° in eccesso. Col raffreddamento si depone lentamente dal liquido giallo rossastro una materia bianca fioccosa che dopo alcuni giorni è stata raccolta su filtro e lavata con alcoole freddo. In questi lavacri però in parto si ridiscoglie. La sostanza è stata sciolta poi in alcoole caldo a 92° e purificata mediante un trattamento con carbone animale. Dal liquido alcolico si depone nuovamente una polvere bianca che sarebbe l'acido di Quevenne.

L'aspetto e le proprietà di questa sostanza sono quelle de-

scritte appunto da Quevenne e più tardi da Bolley per la senegina.

Seccata a 100°, o entro un disseccatore con l'acido solforico, è in pagliuzze di colore giallognolo, è amorfa, inodora, molto igroscopica, violentemente starnutatoria, e dotata di un sapore acre persistente che attacca forte alle fauci.

Si scioglie nell'acqua calda, ma la soluzione non si fa mai limpida: reagisce debolmente acida alle carte. Spumeggia fortemente appena agitata. L'alcole discioglie la sostanza, meglio diluito che concentrato. Nell'alcole assoluto a caldo si discioglie, per quanto si legga che la senegina e la saponina sono insolubili nell'alcole assoluto.

La soluzione acquosa precipita coi sali metallici, e specialmente coll'acetato di piombo in giallo, e coll'acqua di barite in giallo.

Un granello di questa sostanza trattato in un piattello di porcellana con una o due gocce di acido solforico concentrato si colorisce immediatamente in un bel giallo fugace, e si scioglie volendo presto a un colore roseo pallido (pesco) e poi al rosso violetto che persiste alquante ore. Finalmente il liquido si scolora. Coll'aggiunta di una minima quantità di acqua si accelera il passaggio dei colori dal giallo al rosso.

La soluzione acquosa trattata con acido cloridrico intorbida, e fornisce una sostanza gelatinosa. Nel liquido filtrato si ottiene decisa la riduzione dell'ossido di rame dal reattivo di Fehling.

La soluzione acquosa trattata con acido solforico a caldo svolge odore di acido formico, si colora in rosso bruno e poi in nero come umificandosi.

Per tutti questi caratteri è evidente che la sostanza preparata ha le reazioni della senegina di Bolley e dell'acido poligalico di Quevenne per la massima parte comuni a quelle delle varie saponine studiate.

La quantità di senegina ottenuta è stata però molto piccola, perchè l'alcole tiene in soluzione anche a freddo alquanta di questa sostanza, che poi ho potuta recuperare evaporando l'alcole e precipitando il residuo con barite come or ora dirò.

Ho proceduto altresì al trattamento metodico della poligala ridotta in polvere mediante varii solventi neutri seguendo la traccia data da Dragendorff. (*V. Enc. Chim. Analyse chimique des vegetaux*).

Ho esaurito perciò 1 chilogrammo di poligala con etere di petrolio per separare le materie cerose grasse e la materia colorante verde. L'estratto etereo è solido, verde, fonde facilmente e si saponifica pure con facilità mediante potassa alcoolica a caldo. Da questo sapone sarebbe stato da estrarre e da studiare l'acido grasso che si vede registrato nelle antiche analisi speciale di questa pianta col nome di acido *virginico*.

Lo studio di questo estratto l'ho riserbato ad altro momento.

La poligala esaurita coll'etere di petrolio è stata trattata con etere etilico anidro per sciogliere le sostanze resinose. Questo estratto etereo seccato a 100 è rosso bruno. Esaurito con acqua fredda il residuo insolubile nell'acqua l'ho disciolto in alcool assoluto caldo. La soluzione alcoolica si saponifica con potassa. Il sapone alcalino decomposto con acido cloridrico lascia separare una materia bruna che è una resina o un acido resinoso. Raccolta su filtro e lavata si discioglie in alcoole caldo. La soluzione alcolica precipita con nitrato di argento, e il sapone o rennato di argento è solubile nell'etere.

La sostanza esaurita con etere è stata trattata con alcool assoluto a bagno maria ripetutamente, finchè l'alcoole usciva colorito. Il liquido alcoolico filtrato è stato evaporato a consistenza estrattiva.

L'estratto rosso bruno seccato a bassa temperatura è stato ripreso con acqua. In parte si discioglie. La soluzione acquosa colorisce i sali di ferro, come tannino, riduce il reattivo di Fehling, spumeggia forte con l'acqua, precipita con acqua di barite e con acetato di piombo, e ha il sapore caratteristico della poligala; insomma ha tutti i caratteri di un liquido contenente la senegina. Lo che è singolare perchè si legge generalmente che la saponina è insolubile nell'alcool assoluto.

Ho diviso la soluzione acquosa in due parti.

Nella prima ho acidulato con acido solforico e ho trattato col cloroformio che è solvente di molti alcaloidi e glucosidi e che Christophson dà come solvente pure della saponina. Ho ottenuto una emulsione dalla quale il cloroformio si separa molto lentamente; ma il cloroformio evaporato ha lasciato poco residuo di aspetto resinoso che non dà le reazioni della senegina.

La seconda parte l'ho concentrata fino quasi a secchezza, poi

ho precipitato con alcool forte a 92°, e si è deposto così poca sostanza pulverulenta, che raccolta su filtro, lavata e ridisciolta poi in alcool caldo ha fornito, per evaporazione del solvente, una sostanza amorfa in pagliette giallo chiare, molto igroscopica, dotata di sapore amaro persistente, astringente, che reagisce nel modo già descritto con l'acido solforico, che insomma ha tutti i caratteri dell'altra sostanza ottenuta col metodo di Quevenne e della senegina di Bolley, e che ho riserbato per farne l'analisi elementare.

La radice esaurita coll'alcole assoluto ho trattato poi con acqua calda, in apparecchio a spostamento. La soluzione acquosa, rosso-bruna, spumeggia forte. Concentrata molto, aggiuntovi 3 volumi di alcole assoluto, precipita. Il precipitato raccolto e lavato è formato di materie pettecche o mucillaginose: non ha le proprietà della senegina.

Il liquido alcoolico si concentra per distillazione, si lascia in riposo per qualche tempo; e non deponendosi nulla si evapora a secchezza. Il residuo bruno pecioso ha ancora il sapore caratteristico della senegina, spumeggia con l'acqua e precipita in giallo colla barite.

Per ricavare ancora senegina che si lascia separare così difficilmente dalle materie estrattive che l'accompagnano, si è riunito questo estratto ai residui dell'evaporazione degli alcoli di lavatura dei diversi trattamenti già fatti, (che, come si è detto, dimostrano contenere alquanto senegina disciolta), e la soluzione acquosa di tutti questi residui filtrata e limpida si è precipitata con acqua di barite secondo Christophson.

Si è ottenuto così un precipitato giallo bruno che si è raccolto sul filtro e lavato con acqua contenente sempre un poco di barite disciolta.

Nel liquido di lavatura una prova fatta in piccola porzione dimostra che eliminando la barite si ottiene una soluzione che spumeggia ancora con l'acqua, ed evaporata reagisce con l'acido solforico concentrato.

Il precipitato baritico è stato stemprato in acqua calda e portato in un bicchiere nel quale è stato decomposto con acido carbonico in corrente. Eliminata la barite ho evaporato il liquido. Il residuo dell'evaporazione disciolto in alcole a 85°, filtrato a caldo,

e trattato con nero animale lascia un residuo in pagliette gialle che ha l'aspetto e le proprietà della senegina ottenuta per altra via, e che pure è stato messo dapparte per l'analisi.

Però a causa delle depurazioni ripetute e delle perdite fatte per l'impiego di parte della sostanza in prove delle varie reazioni, la quantità totale di sostanza ottenuta è stata così piccola che se permetteva di farne l'analisi elementare, non concedeva mezzo di studiarne la scomposizione: perciò onde continuare il mio studio, non avendo nè tempo, nè comodità di laboratorio per trattare quantità maggiori di poligala, quali sarebbero state necessarie, ho fatto acquisto di una certa quantità della *senegina* che offre la casa Trommsdorff al prezzo di lire 1 al grammo, ed insieme mi sono pure procurato dalla stessa casa della *saponina* che viene offerta a un prezzo dieci volte minore.

Le due sostanze hanno aspetto affatto diverso. La *saponina* è bianca, inodora, amorfa, polverulenta e poco igroscopica: la *senegina* è gialla, polverulenta, amorfa, si agglomera facilmente, ed ha aspetto molto lontano anche dalla senegina estratta da me dalla poligala. Le proprietà e le reazioni chimiche sono però quasi le medesime, salvo che la solubilità delle due sostanze nei varii solventi è un poco diversa e la reazione con acido solforico per la *saponina* è assai più pronta che per la *senegina*.

Ho proceduto allora a depurare la *senegina* Trommsdorff sciogliendola in alcole caldo, trattandola ripetutamente con carbone animale, ed evaporando il solvente; ed ho ottenuto così finalmente una sostanza in pagliette giallo-chiare per aspetto e proprietà e reazioni identica a quella preparata da me. Non sono però riuscito in nessun modo ad avere una sostanza incolore e polverulenta dell'aspetto della *saponina*, tanto che ritengo che il colore giallo pagliarino sia proprio della *senegina*.

Per identificare queste diverse *senegine* le ho sottoposte all'analisi elementare (1) e cioè:

#### I. la *senegina* ottenuta col metodo di Quevenne

(1) Le analisi elementari sono state eseguite da me nel Laboratorio di Chimica Agraria della Regia Università di Pisa per graziosa concessione dell'egregio Prof. Sestini direttore del Laboratorio.

II. la senegina preparata dalla poligala esaurita gradualmente con vari solventi, ottenuta dall'evaporazione dell'alcole assoluto.

III. la senegina proveniente dalla fabbrica Trommsdorff purificata come ho detto di sopra.

Ho lasciata da parte la senegina ottenuta dal precipitato baritico perchè difficilissimo ad aversi scevra di ceneri, tanto più che per proprietà e reazioni si mostrava identica alle tre qualità sottoposte all'analisi.

I risultati delle combustioni sono i seguenti:

sostanza I — 1<sup>a</sup> gr. 0,2420 diedero gr. 0,4811 di anidride carbonica e gr. 0,1449 di acqua.

sostanza II — 2<sup>a</sup> gr. 0,2431 diedero gr. 0,4812 di anidride carbonica e gr. 0,1681 di acqua.

sostanza II — 3<sup>a</sup> gr. 0,2758 diedero gr. 0,5498 di anidride carbonica e gr. 0,1805 di acqua.

sostanza III — 4<sup>a</sup> gr. 0,1960 diedero gr. 0,3828 di anidride carbonica e gr. 0,1299 di acqua.

sostanza III — 5<sup>a</sup> gr. 0,1618 diedero gr. 0,3209 di anidride carbonica e gr. 0,1094 di acqua.

cioè in 100 parti:

	1	2	3	4	5	Media
Carbonio	54,21	53,96	54,27	53,26	54,08	54,13
Idrogeno	—	7,68	7,27	7,36	7,50	7,45

Confrontando questi risultati con quelli dei varii autori che hanno analizzato questa e le sostanze analoghe, si vede che se non sono molto discosti, però la sostanza da me studiata non corrisponde esattamente nè colla senegina di Bolley (C=52,83 e H=6,15) nè coll'acido poligalico di Quevenne (C=55,70 e H=7,52) nè con alcuna delle saponine di Rochleder e di Christophson (Vedi indietro).

Eccettuate le prime due, le altre materie, quelle studiate da Christophson, provengono tutte da altre piante, quindi non è da meravigliarsi delle discordanze dell'analisi trattandosi di sostanze che è difficile avere pure, e che probabilmente neppure quelle estratte da una stessa famiglia di piante sono una sola e identica.

Non è raro il caso nella chimica di sostanze di composizione chimica differente che abbiano proprietà e reazioni consimili, e per



non citare che un caso, abbiamo la siringina e la coniferina che hanno reazioni consimili e che recentemente Körner ha valorosamente dimostrato che l'una è l'ossimetilderivato dell'altra (1).

Vedremo anzi che per la senegina vi sono altri argomenti per affermare che se è molto vicina, non è però identica colla saponina e che il nome proprio di senegina datole da Gelhen le spetta di pieno diritto.

---

Determinata la composizione elementare ho proceduto a studiare lo sdoppiamento di questa sostanza che come tutti i glucosidi sotto l'azione degli acidi diluiti si scompone in una materia zuccherina e in una sostanza speciale, che nel caso attuale, e secondo le esperienze di altri sperimentatori sarebbe sapogenina.

A questo punto anzi è da notare che Rochleder ha dedotto la formola empirica della saponina appunto studiando la reazione del suo sdoppiamento.

È pure importante a notarsi che Bolley studiando la senegina non è riuscito ad avere mai sapogenina cristallizzata, mentre Rochleder, partendo dalla saponina (estratta, come ho avuto a dire più volte, dall'Agrostemma e dalla Gypsophyla) è riuscito in qualche caso ad avere una sapogenina cristallizzata.

Per preparare sapogenina ho seguito le prescrizioni di Rochleder. Ho sciolto gr. 5 di senegina in 400 c. c. circa di acqua acidulata con 6 % di acido cloridrico, ed ho mantenuto ad ebollizione per alcune ore in corrente di acido carbonico. In tre diverse operazioni ho fatto durare l'azione dell'acqua acidulata tempi diversi (3, 4 e 5 ore) ma, come vedremo or ora, ho avuto nei tre casi i medesimi risultati. Nel liquido che si fa giallo carico si formano fiocchi di una sostanza bianca gelatinosa che rendono difficile la ebollizione regolare del liquido.

Il liquido ancora caldo si filtra, e si ottiene una soluzione filtrata gialla, zuccherina, nella quale per mezzo del reattivo di Fehling ho determinato il glucosio, che ho trovato nella proporzione variabile nelle tre esperienze da 53 a 55 per cento del peso della senegina adoperata.

(1) Gazz. Chim. It. 1888, 209.

Sul filtro rimane una sostanza amorfa gelatinosa bruna. Questa, lavata prima accuratamente con acqua calda, è stata disciolta in alcole forte. La soluzione alcoolica è stata trattata ripetutamente con nero animale. Ho tentato invano dalle soluzioni alcooliche di ottenere una qualsiasi cristallizzazione, e soltanto per evaporazione dell'alcole ho potuto avere una sostanza amorfa, gelatinosa, che seccata è una polvere bianca non igroscopica, senza odore nè sapore, solubile nell'alcole anche diluito, insolubile nell'acqua, nell'etere, nel clorocformio e nella ligroina, che fonde decomponendosi a temperatura elevata, e che coll'acido solforico non manifesta altrimenti la reazione caratteristica della senegina.

Sottoposta all'analisi elementare ho avuti i seguenti risultati :

- I. gr. 0,2982 di sostanza hanno dato gr. 0,6827 di anidride carbonica e gr. 0,2166 di acqua.  
 II. gr. 0,2623 di sostanza hanno dato gr. 0,5987 di anidride carbonica e gr. 0,1995 di acqua.  
 III. gr. 0,1095 di sostanza hanno dato gr. 0,2501 di anidride carbonica e gr. 0,0812 di acqua.'

In 100 parti si ha :

	I.	II.	III.	media
Carbonio =	62,28	62,21	62,28	62,26
Idrogeno =	8,07	8,45	8,24	8,21

Confrontiamo la composizione della sostanza analizzata con quelle ottenute da vari autori.

Bolley ottenne dalla senegina una sapogenina con C = 59,20 e H = 7,70 alla quale assegnò la formola  $C^{12}H^{18}O^5$ .

Fremy l'ha chiamata acido saponico, e ritiene debba rappresentarsi con  $C^{26}H^{46}O^{12}$ .

Tralasciando di altri, Rochleder ha ricavato dalla saponina diverse sapogenine secondo il modo e la durata dell'azione degli acidi, e ha dato di queste varie analisi ed ha attribuito loro formole empiriche molto diverse. Fra gli altri corpi ottenne una sostanza gelatinosa che ha ritenuto analoga alla chinovina (*ähnlich dem Chinovin*) per quanto di composizione molto diversa, cui ha dato la formola  $C^{20}H^{32}O^7$ .

Dalla *Gypsophyla* poi riuscì ad avere un corpo cristallizzato della formola  $C^{14}H^{22}O^2$ .

La composizione centesimale rispondente a una tal formola sarebbe:

$$C = 75,67$$

$$H = 9,92$$

$$O = 14,41$$

Questa è talmente lontana da quella che io ho ottenuta colle combustioni ora ora citate, che non vi può essere alcun dubbio che io non ho avuto per le mani la sapogenina di Rochleder.

Infatti io non sono mai riuscito per quanti tentativi abbia fatto (come già Bolley) ad avere sapogenina cristallizzata; invece è facile avvertire che la sostanza ottenuta da me corrisponde a quella che Rochleder ha avuta qualche volta, dall'aspetto gelatinoso, e che egli reputa un prodotto intermedio della reazione di sdoppiamento della saponina, al quale ha dato la formola  $C^{20}H^{32}O^7$ .

Infatti oltre alle proprietà fisiche consimili, il confronto fra le cifre delle mie analisi e quelle che si richiedono per la formola suddetta dimostra la identità delle due materie

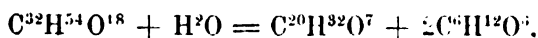
trovato coll'analisi	calcolato per la formola $C^{20}H^{32}O^7$
Carbonio = 62,26	62,50
Idrogeno = 8,20	8,33

Per una formola con  $C_{19}$  si dovrebbe avere 61.20 % di carbonio, e per un corpo con  $C_{21}$ , 64 % di carbonio.

Questa sostanza che io ho ottenuta sdoppiando la senegina in diverse condizioni, e sempre con proprietà e composizione costante, è adunque una sapogenina diversa da quella che si ha dalle saponine, alla quale spetta per analogia con sostanze consimili il nome di *senegenina*.

L'averla ottenuta in tre diverse preparazioni con proprietà e composizione fisse, mi fa credere che non si tratti per la senegina di un prodotto intermedio, ma del prodotto di decomposizione finale e normale del glucoside.

La reazione per la quale Rochleder spiega la formazione di questo corpo è:



mentre per azione di due molecole di acqua dalla medesima senegina ottiene saponina =  $C^{14}H^{22}O^2$ .

Ora nel caso della poligala la reazione non si verifica nei termini suesposti, perchè ciò comporterebbe per la senegina una composizione rispondente alla formola  $C^{32}H^{54}O^{18}$ : ossia Carbonio = 52,90 % e idrogeno 7,43 %, che non ho trovato in nessuna analisi, mentre pure ottenendo sempre  $C^{20}H^{32}O^7$  (*senegenina*) io mi sono partito da una sostanza (*senegina*) contenente:

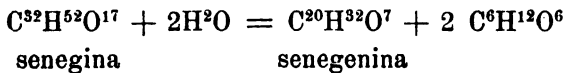
carbonio	54,13
idrogeno	7,45
ossigeno	31,42

La formola che più si accosta alla composizione centesimale della senegina da me analizzata, è invece  $C^{32}H^{52}O^{17}$ , differente da quella data da Rochleder per una molecola di acqua di meno.

Infatti si ha:

	calcolato per la formola $C^{32}H^{52}O^{17}$	trovato
C =	54,23	54,13
H =	7,34	7,45
O =	38,43	38,42

Una equazione poco dissimile da quella di Rochleder, che concorda coi risultati delle mie analisi non solo, ma colle quantità di glucosio e di senegenina ottenute, è la seguente:



La senegina in conclusione, sarebbe vicinissima alla saponina di Rochleder, ma non identica, differendo da essa per una molecola di acqua di meno.

Che la senegina è effettivamente diversa dalla saponina, indirettamente lo provano in primo luogo la grande difficoltà riscontrata da Bolley, e poi da tutti quelli che hanno studiato la poligala, ad ottenere una sostanza pura, che mai raggiunge l'identità colla saponina delle cariofillèe; in secondo luogo la differenza fra la saponina di Rochleder e i prodotti analoghi trovati da Bolley e da me.—Non è improbabile neppure che quando Rochleder ha otte-

nuto il corpo identico alla senegenina, abbia avuto fra le mani sostanze miste di saponina e senegina.

Mi riserbo di continuare in seguito lo studio ancora non completo di questa senegenina, non chè quello delle sostanze grasse e resinose che forse sono speciali della poligala.

Livorno, R.<sup>o</sup> Liceo — Febbraio 1889.

---

**Sulla composizione chimica di alcune rocce calcaree  
della Montagnola senese; di A. FUNARO.**

---

Lo studio di queste rocce calcaree ha avuto occasione dai rilievi geologici che l'egregio amico mio Ing. B. Lotti ha testè compiuti nella Montagnola senese.

I risultati ottenuti mi sembrano degni di essere registrati, oltre che per lo schiarimento che portano circa ai cambiamenti geologici che debbono essere avvenuti in quella regione, anche per il contributo che offrono allo studio dei fenomeni che si verificano nella decomposizione delle rocce calcaree.

---

Dapprima furono studiati uno scisto coticolare, calcareo-argilloso talcoso di colore grigio cupo, che si trova presso Pietra Lata, poco sopra a Ripostena, e che si riferisce all'epoca triassica, a confronto con una roccia polverulenta, o che facilmente si riduce in polvere, e che si può ritenere prodotto della decomposizione dello scisto.

Entrambe queste rocce si sciolgono con effervescenza negli acidi diluiti, lasciando indietro un abbondante residuo siliceo.

La composizione chimica di queste due rocce è la seguente :

	<i>Scisto inalterato</i>	<i>Prodotto di decomposiz.</i>
Carbonato di calce	75,20	82,00
Carbonato di magnesia	1,20	0,74
Ossido di ferro	0,60	0,60
Residuo insolubile negli acidi	21,75	15,00
Acido fosforico	—	tracce

Il risultato di queste analisi è singolare, perchè contrariamente a quanto avviene d'ordinario nella decomposizione delle rocce contenenti carbonato calcareo nel prodotto di alterazione dello scisto si trova di più carbonato di calce e meno silice che nella roccia inalterata.

Non potendosi ammettere che nella decomposizione dello scisto venga a perdersi silice, e d'altra parte considerando che la postura relativa delle due rocce fa ritenere l'una prodotto di decomposizione dell'altra, bisogna supporre che sia intervenuto qualche detrito dai calcari vicini accrescendo così la proporzione del carbonato di calce, e facendo diminuire a proporzione la quantità della silice.

Anche la presenza di piccolissime quantità di fosfati che si riscontrano per via chimica, oltre che micrograficamente nel prodotto di decomposizione, mentre nello scisto inalterato mancano, fa ritenere che la roccia analizzata e data quale un prodotto di decomposizione dello scisto non provenga unicamente da questo.

L'introduzione del carbonato di calce può essere avvenuta facilmente perchè gli scisti si trovano a contatto di calcari che stanno al di sopra, e la decomposizione loro avviene contemporanea nella zona del loro contatto nella quale probabilmente hanno avuto corso le acque, essendo il calcare che sta sopra permeabile, e lo scisto impermeabile.

---

Sono stati analizzati a confronto anche il calcare retico cavernoso molto sviluppato nella Montagnola, e le terre bianche che stanno fra questo calcare e gli scisti dei quali abbiamo dato l'analisi, e che provengono parte da decomposizione delli scisti e parte da decomposizione dei calcari.

Queste terre bianche sono incoerenti alcune più grossolane, altre di grana più fine. In genere la disgregazione delle rocce calcaree è avvenuta per dissoluzione parziale ed anche totale del carbonato di calce, per cui i residui sono formati prevalentemente da silice e da silicati inattaccabili

I campioni analizzati provengono da Fungaja, da Campo alla Pania e da S. Colomba.

Il N. 1 è il calcare cristallino di Fungaja che dà origine alle

terre 2 e 3 limitrofe. Il N. 4 è una terra che si trova fra Campo alla Pania e Personata e deriva da decomposizione del calcare cavernoso N. 3.

Il N. 5 è di presso Fungaja e si trova intermedio fra i calcari e gli scisti coticolari di cui abbiamo tenuto parola, per cui è da ritenersi prodotto misto dell'alterazione di entrambi.

I campioni 6 e 7 di Campo alla Pania sono a contatto dei calcari ma al di sotto e derivano da scisti argillosi. Sono terre bianche di tatto soffice e servono per ceramica.

I risultati dell'analisi sono i seguenti :

	<i>Carbonato di calce</i>	<i>Carbonato di magnesia</i>	<i>Silice e silicati</i>	<i>Ossido di ferro</i>
1. — Calcare cristallino di Fungaja	98,10	0,68	1,05	tracce
2. — Calcare polverulento di „	91,75	0,83	0,75	„
3. — Calcare cavernoso di S.Colomba	93,25	0,75	5,00	„
4. — Terra bianca fra Campo alla Pania e Personata	81,25	0,37	17,50	„
5. — Terra bianca da ceramica presso Fungaja	38,80	0,57	56,25	1,00
6. — Terra da ceramiche di Campo alla Pania	4,60	0,76	86,70	1,75
7. — idem idem	0,50	0,57	95,20	0,75

I numeri 1, 2, 3 e 4 sono limitrofi e mostrano evidentemente una progressiva decomposizione. Dal confronto delle cifre si rileva infatti l'aumento nella quantità della silice e la diminuzione parallela in quella della calce.

Le terre 6 e 7 derivano dal dilavamento degli scisti argillosi che è stato completo, e ne è risultato una terra silicea impropriamente chiamata, sul luogo, caolino. Queste terre hanno a Campo alla Pania uno spessore rilevante che può giungere ad 8 e 10 metri. Vengono scavate come terre da ceramica parte a cielo scoperto parte con pozzi. La materia insolubile negli acidi è sabbiosa per cui il nome di caolino è improprio.

La terra bianca n. 4 non è finora utilizzata per quanto vi sia in quantità enorme, e merita di essere segnalata perchè per la sua bianchezza, finezza e per composizione chimica crediamo dovrebbe prestarsi essa pure come calcare nell'industria ceramica.

L'attenzione del Lotti e mia si è rivolta inoltre ai calcari dolomitici retici.

Il calcare cavernoso naturale è stato analizzato a confronto colla polvere grigia finissima che riempie parzialmente le cellule o caverne di forma irregolare onde è formata la roccia stessa.

Il calcare è grigio con vene bianche. Percosso col martello emette odore bituminoso e solfureo.

La polvere è cenerina, incoerente, sottilissima. È stata analizzata la roccia consistente (1) e la polvere dolomitica (3) ammassata in gran quantità a Cetunala. Poi è stato preso alquanto calcare alterato della stessa località, e con molta cura sono stati separati da me la polvere contenuta entro le cavità (4) e la roccia rimasta consistente e separatamente analizzati (2)

	1	2	3	4
	<i>Calcare grigio di Val Maggiore</i>	<i>Calcare cavernoso dopo esclusa la polvere.</i>	<i>Polvere dolomitica ammassata a Cetunala</i>	<i>Polvere dolomitica separata dal calcare cavernoso del N.2.</i>
Carbonato di calce	69,00	73,00	75,50	54,00
„ di magnesia	27,69	21,94	42,37	42,82
M. insolubili	0,77	1,00	1,00	0,75
Acqua	—	4,00	—	—

Il calcare di Val Maggiore inalterato (1) ha la medesima composizione circa della parte consistente (2) separata da me. Del pari la polvere che riempie le cellule del calcare cavernoso e separata da me (4) corrisponde alla polvere dolomitica cinerea ammassata naturalmente a Cetunala.

Il rapporto che passa fra le quantità di carbonato di calce e quello di magnesia dimostra che si tratta di una vera dolomite.

La differenza che passa fra questa polvere ed il calcare da cui proviene consiste al solito nella sottrazione avvenuta di carbonato di calce dalla roccia primitiva che proporzionalmente si è arricchita di carbonato di magnesia.

Questo modo di decomposizione è proprio delle rocce dolomitiche, specialmente a temperature elevate, che cioè il carbonato di calce è scomposto più facilmente di quello di magnesia che rimane inalterato (\*), mentre a bassa temperatura la decomposizione avviene in senso inverso.

(\*) Questo ha notato recentemente anche E. Wolff in uno studio sui prodotti del disfacimento di rocce calcaree dolomitiche del trias e del lias wurtembergese,



Ciò sta a dimostrare che la decomposizione del calcare cavernoso deve essere avvenuta non superficialmente, ma in strati profondi, dove la temperatura poteva essere elevata, mentre se fosse stata superficiale la polvere risultante sarebbe stata composta prevalentemente di carbonato di calce anzichè di carbonato magnesico.

Livorno, Gennajo 1889.

---

## Contributo alla conoscenza degli amido-acidi;

del D.<sup>r</sup> ORAZIO REBUFATT

---

### I.

#### INTRODUZIONE

Fra gli svariati tipi di composti organici pochi, forse, hanno fornito e forniscono tuttora, tanto campo alle investigazioni dei chimici quanto gli amido-acidi. Sono essi dei composti interessanti oltre ogni dire, sia che vengano considerati nella loro costituzione chimica, sia che si guardi la loro importanza nel campo delle scienze biologiche o dell'industria.

Non è qui opportuno il fare la storia di tali sostanze; è cosa nota a tutti che dallo studio di esse hanno avuto origine molte brillanti scoperte, e che all'ulteriore progresso delle nostre conoscenze su questa classe di composti è intimamente legata la soluzione di alcuni fra i più difficili problemi che la chimica contemporanea ha dinnanzi a sè; tali la costituzione degli albuminoidi, la formazione delle ptomaine, la costituzione di molti alcaloidi, ecc.

Io mi son proposto di portare con questo mio lavoro un tenue contributo alle nostre conoscenze su di una classe di composti tanto importanti.

### II.

#### ARGOMENTO DEL LAVORO.

Fra le svariate classi di acidi che mostrano capacità di reagire colle aldeidi secondo il metodo di Perkin, gli amido-acidi non

erano ancora stati oggetto di alcuna ricerca quando apparve, nel volume 16°, p. 2815, del giornale della Società Chimica Tedesca, una memoria del signor Plöchl sulla reazione fra l'aldeide benzoica e l'acido ippurico in presenza di anidride acetica.

L'A. venne in essa ai risultati seguenti:

1. Scaldando aldeide benzoica ed acido ippurico con anidride acetica, sino a che l'acido sia tutto disciolto, si ha col raffreddamento una sostanza in aghi gialli, splendenti, che si purifica cristallizzandola una sola volta dall'alcool. Essa ha reazione debolmente alcalina e fonde a 164-165°; all'analisi dà

%	C 74,3	H 4,58	N 5,47
	74,28	4,73	5,54.

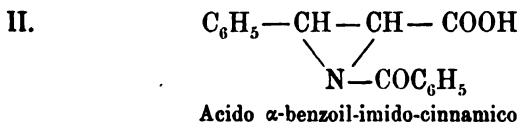
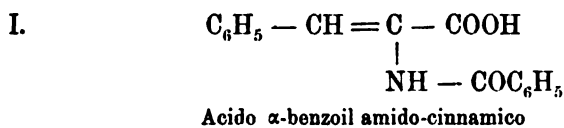
Secondo l'A. trattasi perciò di un composto



pel quale si richiede

%	C 74,41	H 4,65	N 5,42
---	---------	--------	--------

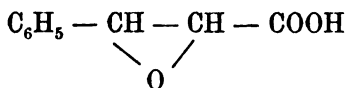
2. Scaldando questo composto con acidi minerali diluiti, esso dà un acido fusibile a 225° con decomposizione, per il quale le analisi conducono alla formola  $C_{16}H_{13}O_3N$ . Per questo acido, tenendo conto del suo modo di formazione, sono possibili le due strutture espresse dagli schemi seguenti:



Siccome l'A. non è riuscito ad ottenerne alcun nitroso derivato, nè alcun prodotto di addizione con l'HBr, così egli crede che questo acido abbia la struttura espressa dal secondo schema.

3. L'acido benzoil-imido-cinnamico scaldato con HCl diluito, in tubi chiusi, perde acido benzoico ed ammoniaca e dà un nuovo acido della formola  $C_9H_8O_3$  fusibile a 154-155° e cristallizzabile dal clo-

roformio in fogliette di splendore adamantino. Questo acido è isomero all'acido fenossacrilico di Glaser, detto altrimenti fenilglidico da Erlenmeyer, ed il signor Plöchl crede che ad esso soltanto spetti la costituzione espressa dallo schema



già attribuita invece da Erlenmeyer all'acido fenilglidico. A dir vero, le ragioni da lui addotte in sostegno della sua opinione non sono molto chiare e convincenti, tenuto conto specialmente della poca precisione che regna nelle nostre conoscenze sulle isomerie nelle catene laterali degli acidi aromatici non saturi e dell'acido cinnamico in ispecie. Dippiù lo stesso Erlenmeyer, per mezzo di suo figlio, ha protestato contro l'opinione di Plöchl, dichiarando di voler riprendere lo studio di questo argomento.

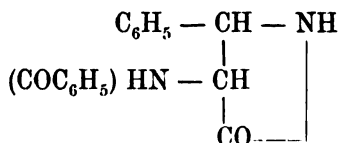
Alla prima memoria del signor Plöchl ne seguì poco dopo una seconda nel volume 17°, p. 1616, dello stesso giornale, nella quale erano esposti i risultati ottenuti nello studio dell'acido benzoil-imido-cinnamico. Scaldando questo composto, in tubi chiusi, con una soluzione acquosa e concentrata di ammoniaca, si ottiene una sostanza cristallizzabile dall'alcool o l'acido acetico diluito, che fonde a 187°, e dà all'analisi

%	C 72,60	H 5,71	N 10,58
	72,06	5,60	10,44

mentre per  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ , si calcola

%	C 72,18	H 5,26	N 10,5
---	---------	--------	--------

L'A. dà a questa sostanza la costituzione espressa dallo schema



considerandola come la lattimide dell'acido benzoil-diamido-idrocinnamico.

La lattimide scaldata con gli acidi diluiti dà un nuovo acido iso-

mero, secondo l'A., all'acido benzoil-imido-cinnamico, cioè l'acido  $\alpha$ -benzoil-imido-cinnamico fusibile a 131°.

Calcolato per  $C_{16}H_{13}O_2N$

	%	C 71,92	H 4,87	N 5,74
trovato	%	C 71,90	H 5,31	N 5,43
		71,67	5,42	5,57

Questo acido, scaldato ulteriormente con gli acidi diluiti, dà infine l'acido  $\alpha$ -amido-cinnamico.

Quest'ultimo è, secondo il signor Plöchl, straordinariamente somigliante alla fenilalanina (dalla quale dovrebbe differire per 2H in meno). *Ha ugual forma cristallina, uguali rapporti di solubilità, uguale comportamento allo scaldamento, solo fonde alcuni gradi più basso, cioè da 240 a 250° invece che a 260°.*

Calcolato	C 66,2	H 5,5	N 8,58
Trovato	C 66,1	H 5,9	N 8,74.

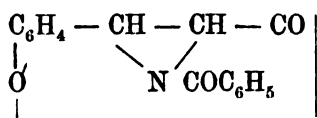
*Anche il sale di rame di questo acido coincide in tutte le sue proprietà con quello della fenilalanina.*

Finalmente in una terza memoria (vol. 18°, p. 1183, dello stesso giornale) il signor Plöchl studiava la condensazione dell'aldeide salicilica coll'acido ippurico. Egli trovava che, coll'aiuto del calore, si ha una viva reazione fra l'aldeide salicilica e l'acido ippurico in presenza di anidride acetica; ma veniva alla conclusione, che per avere un prodotto omogeneo era preferibile lasciare per alcune settimane alla ordinaria temperatura una mescolanza di pesi equimolecolari di aldeide salicilica ed acido ippurico, più un eccesso di anidride acetica. Il prodotto così ottenuto forma, secondo l'A., degli aghi gialli pf. 160°, ed all'analisi dà

%	C 69,80	mentre per	%	C 70,08
	H 4,83	$C_{32}H_{24}O_2N_7$		H 4,39
	N 4,81	si calcola		N 5,10

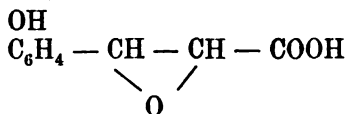
Cristalizzandola ripetute volte dall'alcool o l'acido acetico, questa sostanza si altera poco a poco trasformandosi in un nuovo composto: la benzoil-imido-cumarina. Quest'ultima si prepara facilmente riscaldando per qualche tempo la sostanza gialla in soluzione acetica addizionata di poche gocce di acido cloridrico.

La benzoin-imido-cumarina forma degli aghi bianchi pf. 170 a 171°; è insolubile nell'acqua, solubile nell'etere, l'alcool, la benzina e l'acido acetico; gli alcali diluiti non l'attaccano, gli alcali concentrati la decompongono svolgendo ammoniaca. Le analisi conducono alla formola  $C_{16}H_{11}O_3N$  e l'A. le attribuisce la costituzione espressa dallo schema

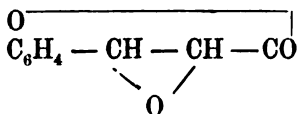


senza addurre alcuna ragione in proposito e guidandosi, a quanto pare, colle sole analogie dei composti ottenuti dall'aldeide benzoica.

La benzoin-imido-cumarina scaldata cogli acidi minerali diluiti dà l'acido salicil-glicidico



crystallizzabile dall'acqua in aghi piatti. Questo scaldato per qualche tempo con acido solforico diluito dà l'ossicumarina



sostanza che fonde a 152-153°.

Infine, riducendo l'acido salicilglicidico con amalgama di sodio, l'A. lo trasforma in acido salicillattico che non isola, ma dal quale prepara alcuni sali.

Le due prime memorie del signor Plöchl mi erano sfuggite, ma l'ultima attrasse tutta la mia attenzione. Due cose mi colpirono specialmente, la impossibilità cioè di estrarre dalla benzoin-imido-cumarina l'acido corrispondente e quel modo particolare di condensazione per mezzo dell'azoto che l'A. suppone, più che non dimostri, nei composti ottenuti, e che si crede in diritto di stabilire come di regola nelle condensazioni fra aldeidi ed amidoacidi.

Credetti perciò necessario riprendere e variare le sperienze del signor Plöchl: le pagine seguenti contengono i risultati da me ottenuti.

## III.

## RELAZIONE DELLE ESPERIENZE

*1° Condensazione dell'aldeide salicilica con l'acido ippurico.*

Ponendo piena fede nella esattezza delle esperienze del Signor Plöchl, io non pensai dapprima di ripeterle, ma cercai piuttosto di trovare una nuova via onde arrivare partendo dagli stessi composti a prodotti di condensazione di tipo normale, nei quali cioè l'azoto non prendesse parte alla condensazione.

Sapendo quanto facilmente avvengono le condensazioni fra aldeidi ed acidi, allorquando questi ultimi si impiegano allo stato di sale sodico, io pensai di ricorrere a simile ripiego.

Misi dunque a reagire grammi 30 d'ippurato sodico secco con grammi 20 di aldeide salicilica e gr. 70 di anidride acetica, scaldando per  $\frac{1}{3}$  ora in apparecchio a riflusso: il sale si sciolse subito. Il prodotto della reazione lo trattai con acqua bollente e la parte solida separatasi la cristallizzai frazionatamente dalla benzina. Non riuscii ad estrarne che della benzoil-imido-cumarina, ma siccome regnava nella mia mente il dubbio sulla impossibilità di ottenere da quest'ultima l'acido corrispondente, cominciai a cimentarla in vario modo colle soluzioni alcaline. Trovai così che sciogliendone alquanto in una soluzione calda di idrato potassico, dalla soluzione acidulata precipitava una nuova sostanza cristallizzabile dall'alcool, fusibile verso  $185^{\circ}$  con svolgimento di gas e solubile nei carbonati alcalini con svolgimento di  $\text{CO}_2$ .

Questo fatto mi sorprese enormemente, comechè in aperta contraddizione con quanto è detto da Plöchl, onde io mi affrettai a ripetere l'esperienza ma, non avendone la prima volta ben fissate le condizioni ne avvenne, che, malgrado numerose prove, non mi riuscisse più per qualche tempo la trasformazione della benzoil-imido-cumarina nell'acido pf.  $185^{\circ}$ . Ciò mi fece venire per un momento alla conclusione (erronea come appresso vedremo), che l'acido da me ottenuto non fosse derivato dalla cumarina, ma da qualche altra sostanza che con essa simultaneamente si formasse nella reazione fra l'aldeide salicilica e l'ippurato sodico.

Onde assicurarmi di ciò, io feci un'altra preparazione: impiegai questa volta il sale ben polverato e scaldai il tutto, in una fiola aperta, blandamente sino a che il sale si cominciasse a sciogliere. La reazione una volta avviata va da sè con forte effervescenza, e si può cessare lo scaldamento. Versando il prodotto ancora fluido nell'acqua, esso vi si rappigliò e divenne solido e di color giallo chiaro; spremuto fra carta e lavato con poco alcool, fuse verso 130°; sciolto a caldo in soluzione di idrato potassico al 10 % diede in abbondanza l'acido pf. 185°. Cristallizzando questo prodotto dall'alcool, esso si divise in frazioni con diverso punto di fusione e mi diede in ultimo della benzoil-imido-cumarina.

Credetti dapprima si trattasse di una sostanza poco stabile che si trasformasse per azione del solvente nella benzoil-imido-cumarina, ma dopo una numerosa serie di esperienze dovetti convincermi che avevo per le mani una mescolanza della benzoil-imido-cumarina con una nuova sostanza.

La via per la quale mi riuscì di isolare quest'ultima è molto delicata, e non potei stabilirla con certezza se non quando ebbi studiato attentamente l'azione degli alcali sulla benzoil-imido-cumarina e sul prodotto grezzo della reazione. Ecco come bisogna operare: il prodotto grezzo della reazione, ben lavato e poi asciugato fra carte, vien ridotto in polvere e messo a digerire con soluzione al 5 %, e fredda, di idrato potassico. Dopo uno o due giorni si filtra; il liquido filtrato acidulato con HCl dà della benzoil-imido-cumarina, la parte insolubile, lavata accuratamente, vien seccata bene e poi cristallizzata dall'acetone, avendo cura di fare una soluzione alquanto diluita onde ottenere dei grossi cristalli.

Nel prodotto cristallizzato è facile distinguere gli aghi bianchi e piatti della benzoil-imido-cumarina dai prismi di color giallo della nuova sostanza. In alcuni casi buona parte della benzoil-imido-cumarina può essere separata meccanicamente, in altri ciò non è; ad ogni modo tenendo il prodotto cristallino per uno o due giorni nella soluzione di idrato potassico al 5 %, la benzoil-imido-cumarina si scioglierà, lasciando liberi i cristalli della nuova sostanza. Questi vengono raccolti, lavati con acqua acidulata prima, poi con acqua pura e cristallizzati un paio di volte dal toluene; in ultimo si tornano a cristallizzare dall'acetone.

La nuova sostanza così ottenuta forma dei magnifici prismi corti.

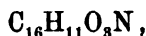
e grossi, di color giallo, di splendore adamantino, che qualche volta hanno fino ad 1 cm. di lunghezza. L'acetone è il solvente che permette di ottenerli nella forma più bella. La nuova sostanza è facilmente solubile nel cloroformio, nella benzina e nel toluene; nell'acetone è poco solubile a freddo e mediocrementemente a caldo; è poco solubile nell'alcool e pochissimo nell'acido acetico. Fonde a 154-155° e conserva lo stesso punto di fusione anche se vien rifusa per parecchie volte di seguito. Ho trovato qualche difficoltà nel determinarne la composizione, sia perchè brucia molto difficilmente, sia perchè ove non si abbia la precauzione di cristallizzarla dal toluene, ritiene ostinatamente delle quantità piccole ma non trascurabile di sostanze minerali.

Ecco i dati ottenuti:

Sostanza cristallizzata dal toluene		
%	C 72,15	H 4,7
	71,87	4,18
	72,94	4,37

Sostanza cristallizzata dal toluene e dall'acetone		
C 72,92	H 5,35	Az 4,92
		5,14.

Malgrado la non perfetta coincidenza di tutti i risultati, non esiste alcun dubbio che alla sostanza spetti la formola



per la quale si richiede

%	C 72,30	H 4,15	N 5,31,
---	---------	--------	---------

trattasi adunque di un isomero della benzoil-imido-cumarina.

Assicurato questo primo punto delle mie ricerche, io cominciai subito uno studio comparato dei due isomeri, e prima che ogni altra cosa, esaminai accuratamente l'azione degli alcali su di essi. Ciò mi condusse ben presto alla scoperta di un fatto molto importante; le due sostanze, cioè, pur tenendo un diverso comportamento, finiscono col trasformarsi in un solo e medesimo acido; ecco i particolari delle esperienze:

La benzoil-imido-cumarina si scioglie a freddo nelle soluzioni alcaline diluite e gli acidi la precipitano anche dopo molti giorni



in gran parte inalterata. Trattandola invece con una soluzione alcalina molto concentrata, ad esempio una soluzione di idrato potassico al 50 %, le cose procedono diversamente.

La sostanza comincia collo sciogliersi a freddo in gran parte, senza svolgimento di ammoniaca, e se non si è usato un eccesso di soluzione potassica, dopo uno o due giorni si trovano al fondo del recipiente delle croste cristalline formate da una nuova sostanza: il composto potassico della benzoil-imido-cumarina di composizione analoga a quello della cumarina ordinaria.

La sostanza lavata rapidamente con alcool e poi seccata alla stufa a 100°, ha dato:

sostanza gr. 0,3395	SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> gr. 0,1675	K % 22,09
„ 0,544	„ 0,280	22,78

mentre per C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N + 2KOH, si calcola

$$\% \text{ K} = 20,69$$

La differenza fra il valore trovato ed il calcolato trova la sua ragione nella difficoltà di lavare bene il composto senza determinarne la dissociazione.

L'acqua decompone il composto potassico separandone la benzoil-imido-cumarina. Se invece di raccogliere il composto potassico si lascia ancora a sè la soluzione sino a che il liquido comincia ad odorare sensibilmente di ammoniaca, poi si allunga con acqua e si acidula con acido cloridico, questo precipita una sostanza che è completamente solubile a freddo nelle soluzioni dei carbonati alcalini con svolgimento di acido carbonico (ammienocchè non contenga delle piccole quantità di benzoil-imido-cumarina inalterata) e che fonde verso 185° con effervescenza.

La trasformazione della benzoil-imido-cumarina nel nuovo acido può avvenire più o meno rapidamente a seconda la temperatura dell'ambiente: in inverno con una temperatura oscillante attorno ai 10 gradi essa richiede quasi otto giorni, ma in età con una temperatura fra i 20-30° può compiersi anche in 24 ore. Resta così dimostrato che, malgrado le recise affermazioni di Plöchl in contrario, la benzoil-imido-cumarina può in opportune condizioni trasformarsi nell'acido corrispondente. Se poi l'azione dell'idrato potassico si potrae di troppo, si ha abbondante svolgimento di

ammoniaca e formazione di acido benzoico con distruzione dell'acido dapprima formato.

In modo diverso della benzoil-imido-cumarina si comporta il suo isomero giallo pf. 154-155°; lasciando questa sostanza per uno o due giorni in una soluzione d'idrato potassico al 5% essa vi si scioglie in piccola proporzione, ma portata in una soluzione al 10-20 per cento a caldo, si scioglie alquanto lentamente, ma completamente e dal liquido acidulato con acido cloridrico precipita l'acido pf. 185°. La stessa trasformazione avviene alla temperatura ordinaria, tenendo la sostanza per uno o due giorni in un eccesso di soluzione di idrato potassico al 50%.

Ugualmente diverso è il modo di comportarsi delle due sostanze con le soluzioni dei carbonati alcalini: la benzoil-imido-cumarina vi è insolubile a freddo, ma vi si scioglie a caldo e ne cristallizza col raffreddamento sotto forma di minute scagliette madreperlacee; la sostanza pf. 154-155° vi è pure insolubile a freddo, ma se si tiene la soluzione a bollire per molto tempo, finisce collo sciogliersi trasformandosi nell'acido, del quale già tante volte abbiamo fatto cenno. Così, per citare una delle mie esperienze, gr. 3 di sostanza furono fatti bollire per 5 ore e  $\frac{1}{2}$  con 100 cm. c. di una soluzione, satura a freddo, di carbonato sodico, avendo cura di aggiungere man mano l'acqua evaporata. Dopo quel tempo una metà della sostanza si era disciolta, l'altra era ancora inalterata; dalla soluzione l'acido cloridrico precipitò dell'acido pf. 185°.

A proposito della nuova sostanza gialla, isomera alla benzoil-imido-cumarina, da me scoperta, giova notare come anche il Sig. Plöchl nella sua memoria parli di una sostanza gialla pf. 160°, che egli considera come il prodotto immediato della reazione, ed alla quale, poggiandosi sui risultati di una sola combustione, dà la formola  $C_{32}H_{24}O_7N_2$ . Io supposi quindi per un momento che egli avesse avuto per le mani la stessa mia sostanza, ma impura, e ad assicurarmene feci una preparazione nel modo indicato da lui stesso. Misi cioè a reagire gr. 31 di acido ippurico in minuti cristalli con grammi 21 di aldeide salicilica e grammi 50 di anidride acetica, tenendoli alla ordinaria temperatura in una fiola ben chiusa. La reazione avvenne molto lentamente con formazione di una polvere cristallina gialla e coloramento del liquido in giallo bruno, e dopo quattro mesi e mezzo, quando mi decisi ad inter-

rompere l'esperienza, si scorgevano ancora dei cristalli di acido ippurico sul fondo della fiola. Filtrai la parte solida dal liquido, questo allungato con acqua mi diede molta aldeide salicilica, quella la spremi bene al torchio e poi la feci seccare all'aria fra carta. Essa non era omogenea ma formata da due sostanze: l'una era una polvere sottile di color giallo chiaro, l'altra consisteva in piccoli cristalli arrotondati di color giallo arancio. Le separai alla meglio per mezzo di una reticella di platino; la prima fuse a 171° ed era della benzoil-imido-cumarina quasi pura, la seconda fuse a 145-150°, e trattata con carbonato sodico, si separò in benzoil-imido-cumarina ed in alquanto acido pf. 185°.

Da quanto ho esposto si deduce, che la sostanza pf. 160° non esiste. Il Signor Plöchl avendo analizzato il prodotto grezzo della reazione è caduto certamente in errore scambiando con una nuova sostanza della benzoil-imido-cumarina impura. Vedremo fra poco a che cosa sia dovuta l'intensa colorazione gialla del prodotto della reazione; intanto mi resta ancora da far notare come tutti i caratteri dati dal Plöchl alla sostanza pf. 160°, e specialmente la facile alterazione prodotta dai solventi appoggino i risultati delle mie esperienze. Infatti la sostanza pf. 154-155° da me scoperta, o non subisce dai solventi nessuna alterazione, oppure se in qualche caso, come appresso vedremo, ne viene alterata, dà origine ad altri prodotti che non la benzoil-imido-cumarina.

Messo così fuor di dubbio che l'anidride pf. 160° non esiste e che nella reazione fra l'aldeide salicilica e l'acido ippurico si formano due composti isomeri derivanti ambedue dal medesimo acido, io passai ad esaminare particolarmente il modo di formazione dei due isomeri, sia dal lato qualitativo che quantitativo. Ciò mi condusse ad una serie di esperienze anch'esse feconde di risultati, che io esporrò qui in parte per esteso ed in parte riassumendole.

Io studiai specialmente dapprima l'influenza delle variazioni nelle quantità relative delle singole sostanze reagenti, e mi accorsi ben presto che l'aldeide salicilica e l'ippurato sodico non esercitavano, se tenuti in eccesso o in difetto, alcuna influenza sull'andamento della reazione, ma che questo dipendeva esclusivamente dalla quantità di anidride acetica impiegata.

Tolgo dal giornale delle mie esperienze alcuni esempi che illustrano in modo chiarissimo l'influenza dell'anidride acetica sull'andamento della reazione.

1.° Ippurato sodico gr. 25 (1 molecola), aldeide salicilica grammi 15 (1 mol.), anidride acetica gr. 12,6 (1 mol.). La mescolanza fatta in fiola aperta si scaldò blandamente a bagno d'amianto, avendo cura di agitare continuamente la massa sino a che si fosse liquefatta (25 o 30 minuti in tutto). Non si ebbe alcuna effervescenza o svolgimento di vapori. Il prodotto della reazione si versò in mezzo litro di acqua fredda, dove si sciolse in gran parte. La parte insolubile era poca e si mantenne semifluida per molto tempo, perchè conteneva alquanto aldeide salicilica: raccolta, spremuta al torchio e pesata era circa 5 gr. e fondeva verso 160-165°.

La soluzione acida fu evaporata a secchezza a b. m. per scacciare tutto l'acido acético; il residuo solido sciolto in poca acqua diede con HCl un abbondante precipitato, che raccolto, lavato e seccato pesava grammi 22, ed era dell'acido pf. 185° misto a molto acido ippurico.

2.° Ippurato sodico grammi 25 (1 mol.), anidride acetica grammi 20 (1 mol. e  $\frac{1}{2}$ ). Si eseguì la reazione come sopra; la parte insolubile pesava circa 9 grammi e fondeva fra 140 e 160°, l'acido ottenuto pesava grammi 18.

Queste due esperienze sono decisive; esse ci dimostrano che il prodotto immediato della condensazione fra l'aldeide salicilica e l'acido ippurico non è un'anidride o una cumarina come sostiene il Sig. Plöchl, ma bensì lo stesso acido pf. 185° già da me tante volte citato e dal quale poi derivano i due isomeri, cioè la benzoil-imido-cumarina ed il composto giallo fusibile a 154-155°.

Le stesse esperienze ci dimostrano come un eccesso di anidride acetica trasformi l'acido dapprima prodotto nei due derivati isomeri; infatti nella prima esperienza la parte insolubile è solo cinque grammi, mentre nella seconda crescendo la quantità di anidride acetica essa sale immediatamente a nove, diminuendo invece la quantità di acido ottenuto.

Aumentando ancora la quantità di anidride acetica, diminuisce rapidamente la quantità dell'acido ed aumenta invece quella della parte insolubile; nell'istesso tempo però il rendimento complessivo della reazione diviene scarso, poichè l'eccesso dell'anidride acetica causa una reazione molto energica con parziale distruzione del prodotto formatosi.

Così, ad esempio, in una preparazione fatta con 124 grammi di

ippurato sodico, 80 grammi di aldeide salicilica e 200 grammi di anidride acetica, si ebbe vivissima effervescenza con svolgimento di anidride carbonica, ammoniacca e fenol, la parte insolubile era molto scarsa e dalle acque acetiche non ottenni che poco acido pf. 185° con molto acido benzoico.

In un'altra preparazione fatta con 62 grammi di ippurato sodico, 40 grammi di aldeide salicilica e 120 grammi di anidride, la parte insolubile pesava solo grammi 52 e le acque acetiche non contenevano che dell'acido benzoico.

Feci pure qualche esperienza sull'influenza della temperatura sull'andamento della reazione, ma i dati ottenuti non formano ancora una serie completa; per ciò mi basta qui di notare che uno scaldamento a 100° è sufficiente per l'andamento della reazione. Uno scaldamento a temperatura più elevata, oppure eccessivamente prolungato, non fa che alterare o distruggere il prodotto.

Mi toccherebbe adesso di esporre le indagini fatte per determinare la regola secondo la quale variano le quantità rispettive dei due isomeri nella parte insolubile del prodotto della reazione, io credo preferibile esporre prima i risultati avuti nello studio dell'acido pf. 185° già tante volte citato, risultati dai quali poi trarremo maggior lume per rischiarare la proporzione dei due isomeri.

Nelle pagine precedenti ho già descritto i vari metodi per ottenere questo acido: esso si può ottenere cioè, direttamente dall'aldeide salicilica e l'ippurato sodico operando nel modo prescritto, oppure si può preparare per azione dell'idrato potassico sulla benzoil-imidocumarina e sul suo isomero. Anche in questo caso il rendimento è soddisfacente, ma il processo è più lungo e fastidioso. L'acido grezzo fonde ordinariamente fra 185 e 190° con viva effervescenza; per averlo puro si lava prima ripetute volte con petrolio e con etere di petrolio bollente, nei quali è insolubile, e ciò allo scopo di liberarlo da qualche traccia di acido benzoico o di benzoil-imidocumarina, poi si secca alla stufa e si cristallizza una o più volte da una miscela di acqua ed alcool.

L'acido puro forma delle magnifiche tavolette in colori grandi sino ad 1 cm. e spesse parecchi millimetri e fonde a 195° con effervescenza. È solubilissimo nell'alcool, molto solubile in una mescolanza di alcool e di acqua, insolubile nell'etere e pochissim

solubile nel cloroformio. Dalle sue soluzioni acquose-alcooliche evaporate a b. m. si separa ordinariamente sotto forma gommosa.

All'analisi ha dato:

C 67,27	H 5,25	N 4,51
67,8	5,55	4,87,

mentre per  $C_{16}H_{18}O_4N$  si richiede

C 67,83	H 4,59	N 4,94.
---------	--------	---------

Questo acido risulta dunque dalla condensazione di una molecola di acido ippurico ed una di aldeide salicilica con eliminazione di una molecola di acqua.

Interessante in sommo grado è il comportamento di questo acido col cloruro di acetile, poichè la specie dei prodotti ottenuti varia col variare le condizioni dell'esperienza.

Trattando l'acido a freddo con un eccesso di cloruro di acetile non si ha alcuna energica reazione, ma abbandonando il tutto alla ordinaria temperatura, per uno o più giorni, si trova l'acido trasformato in benzoil-imido-cumarina senza alcuna traccia di derivato acetilico.

Operando invece a caldo ed avendo cura d'introdurre l'acido per piccole porzioni nel cloruro di acetile bollente, aspettando ogni volta che la porzione introdotta prima si sia disciolta, scaldando poi ancora sino a completa soluzione e distillando a b. m. l'eccesso di cloruro di acetile, si ottiene, trattando con acqua il prodotto, e cristallizzandolo dall'acetone, esclusivamente l'isomero pf. 154-155° in istato di grande purezza.

Il cloruro di acetile può agire ancora in modo diverso dando origine ad un nuovo composto molto interessante. Copio testualmente dal mio giornale di esperienze:

Grammi 10 di acido furono messi in sospensione in grammi 100 circa di benzina e vi si aggiunse circa 50 grammi di cloruro di acetile. Il tutto si scaldò a ricadere per quasi sette ore. Una porzione dell'acido rimase indisciolto e fu separata per filtrazione. La soluzione benzinica fu agitata per due volte con acqua e poi dopo che fu seccata su  $CaCl_2$  venne distillata frazionatamente. Pel raffreddamento della soluzione benzinica concentrata, cristallizzò una sostanza in scagliette splendenti di un magnifico color giallo arancio.

Questa nuova sostanza è molto instabile e di difficile purificazione. Si può cristallizzare dal cloroformio ma senza che il suo p. d. f. migliori di molto, e per averla relativamente pura, è necessario cristallizzarla dall'alcool assoluto, malgrado che la parte che resta disciolta nel solvente vada perduta. Si ottiene così in bellissime laminette aranciate. Essa vien alterata dal calore, cosicchè il suo punto di fusione varia di qualche grado, secondochè si è scaldato più o meno rapidamente, in generale fonde verso 181-182° dopo essersi rammollita alcuni gradi prima. Nel fondere svolge delle bollicine gassose; una volta fusa se si lascia solidificare e poi si scalda di bel nuovo, fonde verso 165°.

Questa sostanza oltrechè nella benzina è facilmente solubile nel cloroformio, nell'acetone e nell'acido acetico; le sue soluzioni sono di colore aranciato ed hanno un forte potere colorante. Essa è poi soggetta ad alterarsi facilmente per azione dell'alcool; scaldandola infatti, con alcool, anche assoluto, la parte che rimane disciolta è già trasformata in benzoil-imido-cumarina (come si vede dall'essere la soluzione incolora), mentre la parte cristallizzata se si lascia nell'alcool madre, si altera anch'essa a vista d'occhio, e dopo qualche tempo le laminette aranciate hanno lasciato il posto agli aghi piatti della benzoil-imido-cumarina.

Questa nuova sostanza è caratterizzata specialmente dal suo modo di comportarsi cogli alcali. Facendola bollire con una soluzione di carbonato sodico, essa dà una bellissima colorazione rosso-ciriegia molto fugace e si scioglie con effervescenza; dalla soluzione gli acidi minerali precipitano l'acido pf. 195°. La stessa colorazione e trasformazione si ha colle soluzioni degli idrati alcalini, ma la colorazione è veramente bella adoperando una soluzione alcoolica di potassa.

In questo caso formasi dapprima un composto solido di color rosso-chermissi, il quale per lo scaldamento si scioglie colorando fugacemente il liquido in rosso-ciriegia.

La scarsa quantità di sostanza, della quale potevo disporre, non mi ha permesso di accumulare molti dati analitici.

Quelli ottenuti

C 72,80

H 4,52

N 5,31

sono, benchè concordanti, a parer mio, troppo scarsi per fissare con certezza la costituzione di una sostanza tanto facilmente alte-

rabile e difficile a purificare. Ad ogni modo i dati avuti concordano con quelli richiesti dalla formola  $C_{16}H_{11}O_3N$ , cioè

C 72,30

H 4,15

N 5,31.

Si tratterebbe adunque di un secondo isomero (o forse un polimero) dalla benzoil-imido-cumarina, ma l'argomento richiede, per essere risoluto, maggiore ampiezza d'indagini.

Completato così lo studio della reazione fra il cloruro di acetile e l'acido pf. 195°, ci riuscirà facile di spiegare in poche parole la composizione di quella parte del prodotto della reazione fra l'acido ippurico e l'aldeide salicilica che si separa trattando la massa con acqua.

Quella parte del prodotto è formata ordinariamente da una mescolanza dei tre derivati isomeri. A dir vero, noi non possiamo isolare dalla mescolanza la sostanza aranciata, ma ne possiamo facilmente dimostrare la presenza servendoci della colorazione caratteristica che si ha col carbonato sodico. La parte solida del prodotto della reazione dà sempre questa colorazione prima di venir sottoposta al trattamento coi solventi. Alla stessa sostanza aranciata è dovuta la intensa colorazione gialla che offre ordinariamente il prodotto stesso. La benzoil-imido-cumarina e la sostanza gialla possono poi essere isolate col metodo già descritto. Il punto di fusione del prodotto grezzo dà un'idea approssimata della proporzione rispettiva dei due componenti.

Preparando artificialmente delle mescolanze dei due isomeri, questi fondono, se fatte in parti uguali, verso 130°, se no il loro punto di fusione si va man mano innalzando col diminuire delle quantità dell'isomero pf. 154-155°.

Paragonando, per le esperienze già descritte, il punto di fusione del prodotto grezzo con la quantità di anidride acetica impiegata, si vede che il primo si abbassa col crescere della seconda, vale a dire che la quantità dell'isomero pf. 154-155° che si forma, cresce col crescere della quantità relativa di anidride acetica impiegata. Studiato così l'andamento generale della reazione, dobbiamo adesso volgerci a scrutare la composizione delle singole sostanze.

Procedendo dal noto all'ignoto, possiamo domandarci, prima di ogni altra cosa, se la costituzione della benzoil-imido-cumarina è veramente quella stabilita da Plöchl. Ho detto di già che questi



non ha portato nessuna dimostrazione diretta, contentandosi delle analogie con i composti ottenuti dall'aldeide benzoica. Discuteremo in appresso, con l'aiuto di nuovi fatti, la costituzione di questi ultimi; ma per quel che riguarda la benzoil-imido-cumarina, io ho già descritto un primo composto, che è, a mio parere, incompatibile colla costituzione imidica della cumarina, voglio dire il derivato bi-potassico. Aggiungerò adesso che la benzoil-imido-cumarina è capace di formare un bi-bromo derivato di addizione.

Trattando la benzoil-imido-cumarina, in soluzione cloroformica concentrata, con un eccesso di bromo, pure in soluzione cloroformica concentrata, si separa dal liquido dopo qualche tempo una sostanza in fiocchi cristallini di color rosso-cheremisi, la quale viene raccolta su filtro ed asciugata rapidamente fra carta. Questa sostanza è molto instabile; si può conservare in un recipiente ermeticamente chiuso, ma lasciata all'aria, emette continuamente del bromo. Scaldata in un tubo capillare verso 100 gradi, imbrunisce fortemente ed emette del bromo; continuando a scaldare perde tutto il bromo, diviene bianca, fonde a 170-171°. Si può, nondimeno, cristallizzare la sostanza da una soluzione cloroformica di bromo.

Con gli alcali od i carbonati alcalini questo composto perde tutto il suo bromo e dà la benzoil-imido-cumarina.

All'analisi ha dato

Sostanza gr. 0,182 AgBr gr. 0,156 Br % 31,79,  
mentre per  $C_{16}H_{11}O_3NBr_2$ , si calcola

% Br 37,64.

La differenza, fra la quantità trovata e la calcolata, è dovuta alla poca stabilità del composto, che non permette di averlo secco e puro senza perdita di bromo. Nondimeno, ove ben si consideri la differenza, per quanto forte, non è tale che possa condurre ad altra formola.

Alla fine di questo lavoro discuterò l'importanza di questo composto, mettendo in relazione gl'indizii che esso fornisce con altri che ricaveremo dallo studio dei derivati dell'aldeide benzoica. Dovrei adesso trattare della costituzione della sostanza gialla, poichè per l'acido pf. 195° il problema si confonde con quello della benzoil-imido-cumarina.

Disgraziatamente le mie esperienze sono ancora troppo incomplete per mettermi in grado di argomentarne la costituzione della sostanza pf. 155-155°. Fra i risultati ottenuti mi contenterò di citare i seguenti:

1.° La sostanza non è attaccata dal cloruro di acetile bollente alla pressione ordinaria.

2.° Pare che non formi col bromo alcun derivato di addizione ma bensì dei derivati di sostituzione.

3.° Tenuta per lungo tempo a bollire con una mescolanza di 3 parti di acqua ed una di alcool, essa vi si scioglie trasformandosi nell'acido pf. 195°.

## *2.° Condensazione dell'aldeide benzoica coll'acido ippurico.*

Determinato l'andamento della reazione fra l'acido ippurico e l'aldeide salicilica, mi sembrò necessario esaminare ancora la reazione fra l'ippurato sodico e l'aldeide benzoica, specialmente per trovare dei punti di confronto coi nuovi composti da me ottenuti.

Malgrado che le mie ricerche non sieno ancora complete, esse mi hanno fornito però dei risultati così interessanti, che non posso tralasciare di farne parola almeno per sommi capi.

Ho eseguita la reazione nell'istesso modo che per l'aldeide salicilica, impiegando pesi equimolecolari di aldeide ed ippurato, ed un eccesso di anidride. Il prodotto della reazione non è stato omogeneo, ma era formato dall'anidride gialla di Plöchl con alquanto dell'acido corrispondente pf. 225°. La colorazione aranciata del prodotto grezzo è forse dovuta ad un altro composto che io non sono riuscito ancora ad isolare. L'anidride gialla di Plöchl si scioglie lentamente a freddo nelle soluzioni diluite degli idrati alcalini, trasformandosi nell'acido pf. 225°. Quest'ultimo distillato dà un olio di odore gradevole e l'anidride gialla.

L'anidride gialla è facilmente solubile nell'acetone, il cloroformio e la benzina.

Da tutti i caratteri fisici o chimici dell'anidride gialla di Plöchl risulta la sua somiglianza con la sostanza gialla pf. 154-155° ottenuta dell'aldeide salicilica. Ma le formole delle due sostanze non sono simili. Mentre come ho già dimostrato, la sostanza pf. 154-155° differisce dall'acido corrispondente per una molecola di acqua

in meno, Plöchl dà, come abbiamo visto in principio, alla sua anidride la formola



facendola derivare da due molecole dell'acido pf. 225° per eliminazione di una molecola di acqua.

Malgrado le due combustioni allegate da Plöchl, nacque in me il sospetto che si trattasse di un errore di fatto e l'esperienza mi diede ragione.

Cristallizzando l'anidride di Plöchl prima dall'alcool e poi per ben due volte dall'acetone, essa fonde non più a 164-165° ma a 159°. All'analisi dà

	Sostanza gr. 0,178	
	H <sub>2</sub> O 0,080	CO <sub>2</sub> 0,503
%	H 5,55	C 77,06

mentre per  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  si calcola

%	C 77,10	H 4,60	N 5,62.
---	---------	--------	---------

La sostanza gialla fusibile a 159°, che si ottiene dall'aldeide benzoica, deriva quindi dall'acido corrispondente per eliminazione di una molecola di acqua.

Evidentemente la sostanza analizzata da Plöchl era impura: egli stesso ci dice di averla cristallizzata una sola volta e che avesse reazione alcalina; ora la sostanza pura non ha in presenza dell'acqua, nè in soluzione alcoolica od acetonica, alcuna reazione sulle carte rosse di tornasole per quanto sensibili esse sieno.

La constatazione di questo errore nella sostanza, che forma il primo termine delle ricerche di Plöchl, aggiunge nuovo interesse ad un esame accurato della reazione fra l'aldeide benzoica e l'acido ippurico.

Altri punti ancora delle ricerche di Plöchl appaiono a prima vista difettosi e meritano di essere di nuovo accuratamente studiati.

Dalle mie ricerche resta intanto stabilito, che gli amido-acidi non saturi, prodotti dalla condensazione fra l'acido ippurico e le aldeidi, possono per eliminazione di una molecola di acqua dare origine ad una serie speciale di sostanze colorate in giallo, le quali per azione degli alcali rigenerano gli acidi primitivi.

Se malgrado lo stato imperfetto delle nostre conoscenze su questa nuova serie di composti, noi volessimo nondimeno trarne qualche argomento per la loro costituzione, potremmo dire quanto segue:

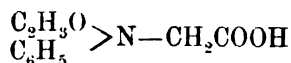
1° La formazione dall'acido pf. 225° di un derivato giallo analogo a quello ottenuto dall'acido pf. 195°, dimostra che l'ossidrile fenolico, contenuto in quest'ultimo, non è necessario per la formazione di tali classi di corpi.

2° La semplicità della sostanza gialla derivante dall'acido pf. 225°, rende molto limitato il numero delle costituzioni che si possono assegnare alla nuova classe di composti.

3° La costituzione delle nuove classi di composti, come pure quella degli acidi dai quali essi derivano, resterebbe addirittura stabilita, se si potesse dimostrare che è necessaria la presenza di un atomo di idrogeno imidico nell'acido, acciocchè la formazione del composto giallo abbia luogo.

Non mi è riuscito ancora di apparecchiare una prova positiva di questa proposizione, ma ho potuto ottenerne una negativa, cioè partendo da un amido-acido, nel quale nessun atomo di idrogeno fosse unito all'azoto amidico: ho potuto constatare l'assenza di una sostanza gialla, omologa alla precedente, nel prodotto della reazione fra l'acido e l'aldeide salicilica.

L'acido acetil-fenilamido-acetico.



usato nella mia esperienza, lo preparai sinteticamente scaldando a ricadere per 7 ore gr. 8 di fenilglicina e gr. 10 di anidride acetica con grammi 100 di benzina.

Il nuovo acido cristallizza dall'acqua bollente in laminette madreperlacee, che fondono a 190-191°. All'analisi ha dato

C 62,27	H 6,21	N 7,31
62,09	6,38	7,68,

mentre per  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$  si calcola

C 62,27	H 5,69	N 7,25.
---------	--------	---------

Il sale sodico di questo acido lo trattai con aldeide salicilica in quantità equi-molecolare, più un eccesso di anidride acetica. Feci reagire al solito modo; il prodotto della reazione trattato con acqua lasciò separare una sostanza insolubile nella soluzione dei carbonati alcalini, che si purificò cristallizzandola prima dall'alcool e poi da una mescolanza di alcool ed etere. È incolore e forma dei

piccoli prismi, che fondono a 155-156°; è solubile nelle soluzioni degli idrati alcalini, ma gli acidi ne la riprecipitano inalterata.

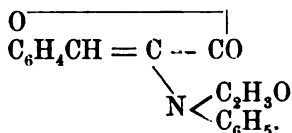
All'analisi ha dato

C 74,04            H 5,62  
74,36                4,97,

mentre per  $C_{17}H_{15}O_3N$ , si calcola

% C 73,12            H 4,66.

Questa sostanza, per la sua formazione, i suoi caratteri e la sua composizione, è senza dubbio l'acetil-fenil- $\alpha$ -amido-cumarina.

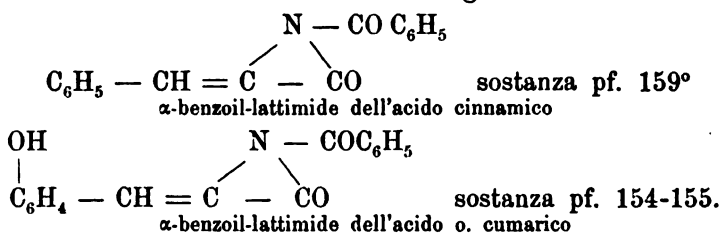


Nel prodotto della reazione non si ha alcun indizio di una sostanza gialla omologa a quella ottenuta con l'acido ippurico.

4° Volendo ritenere l'esperienza precedente come dimostrativa, ne risulterebbe dimostrata la costituzione amidica per gli acidi formati dalla condensazione dell'acido ippurico con le aldeidi salicilica e benzoica; essi sarebbero rispettivamente gli acidi benzoil-amido-orto-cumarico ed  $\alpha$ -benzoil-amido-cinnamico.

In simil modo resterebbe dimostrata la costituzione della cumarina che si ottiene coll'aldeide salicilica, la quale sarebbe l' $\alpha$ -benzoil-amido-cumarina. Abbiamo già visto come i composti coll'idrato potassico e col bromo appoggino questa opinione.

5° La costituzione delle due sostanze gialle sarebbe



6° Per quanto una simile conclusione venga giustificata dai ragionamenti precedenti, è bene tuttavia far osservare, che il comportamento della sostanza gialla pf. 154-155° non è in piena armonia con quello richiesto dallo schema attribuitole (reazione col cloruro di acetile, insolubilità negli alcali), e che dopo tutto bisognerà ancora accumulare delle altre esperienze per venire a delle conclusioni scevre di ogni dubbio.

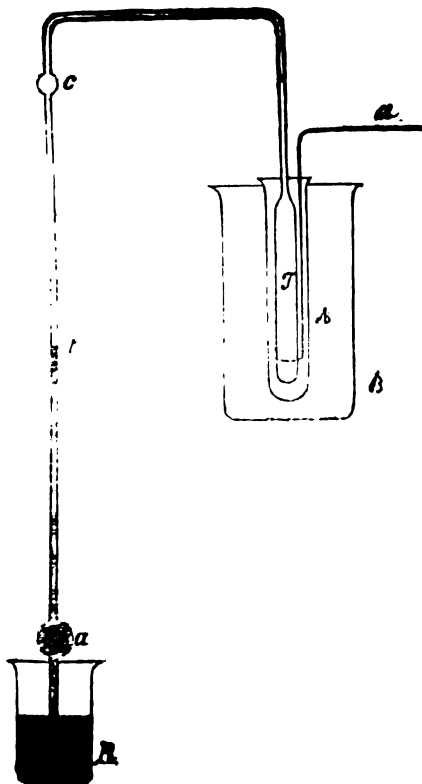
**Sopra un'esperienza di corso  
per dimostrare la legge di Raoult; di GIACOMO CIAMICIAN.**

Il metodo di Raoult per determinare il peso molecolare dei corpi, che non sono elettroliti, mediante l'abbassamento del punto di congelamento delle loro soluzioni diluite, ha acquistato in questi ultimi tempi una grande importanza, segnatamente dopo che van 't Hoff ha dimostrato in un classico lavoro, che la legge di Raoult non è altro che una conseguenza di una legge più generale sul comportamento dei corpi in soluzioni diluite.

In seguito al grande interesse che tale teoria presenta per tutti i cultori della chimica, diventa necessario il fare di essa menzione nell'insegnamento, tanto più che in seguito ai lavori di Paternò e Nasini, di Vittorio Meyer e di altri, una delle sue principali applicazioni è entrata di già nella pratica di molti laboratori. Il metodo di Raoult, nel modo in cui viene abitualmente praticato nelle determinazioni dei pesi molecolari, è però poco ad-

datto a servire come esperienza di corso, ed io ho immaginato, per le mie lezioni in proposito un'esperienza, che permette di dimostrare la legge di Raoult ad una scolaresca anco molto numeroso.

L'apparecchio di cui mi sono servito, che consiste nella sua parte essenziale di un termometro ad aria, è rappresentato dalla annessa figura. La soluzione di cui si determina il punto di congelamento viene posta in un recipiente (A), che ha un diametro di 2,5 ed una altezza di 16 cm.; esso trovasi circondato dal miscuglio frigorifero (B), che nelle mie esperienze era formato da ghiaccio e sale, trattandosi sempre di soluzioni acquose. In queste, sta immerso



nel modo indicato dalla figura, il tubo del termometro ad aria (di una lunghezza di 12 cm. e di un diametro di 1,5 c.m), il quale è saldato ad un tubo di vetro (d' un diametro interno di 1,5 mm.), piegato due volte ad angolo retto, che pesca nell'acqua colorata in rosso contenuta nel vaso *R*. Il tubo termometrico *t* è munito di due bolle (*c*, *d*), di cui la superiore serve ad impedire, che per un raffreddamento troppo forte l'acqua colorata entri nel bulbo *T* e l'inferiore ad impedire l'uscita dell'aria dal termometro per un improvviso riscaldamento.

Si incomincia l'esperienza col determinare il punto di congelamento dell'acqua, ponendo il recipiente *A* nel miscuglio frigorifero ed agitando energicamente l'acqua coll'agitatore *a*. L'acqua colorata sale rapidamente nel tubo termometrico *t* e siccome per lo più il liquido si raffredda sotto il suo punto di congelamento, avviene che la colonna scende, al principiare della congelazione, repentinamente e si ferma ad una certa altezza, che corrisponde al punto che si voleva determinare. Questo lo si segna sopra una scala arbitraria, che si adatta al tubo *t*, o lo si fissa con un anello di gomma elastica. In questo modo il fenomeno riesce benissimo visibile anche a distanza. Fatto questo, si determina nello stesso modo il punto di congelamento di una serie di soluzioni acquose di composti organici, che contengono per la stessa quantità d'acqua (100 c. c.) quantità di sostanze proporzionali ai pesi molecolari e si dimostra che tutte queste soluzioni hanno quasi lo stesso punto di congelamento. Io feci l'esperienza con soluzioni di zucchero di canna, di mannite, di acetone e di acido acetico glaciale, che contenevano su 100 c. c. di acqua, rispettivamente 34,2, 18,2, 5,8 e 6,0 gr. di materia ed ottenni per tutte queste soluzioni quasi lo stesso punto di congelamento, determinato dalla altezza della colonna nel tubo termometrico, che era di parecchi centimetri maggiore di quella avuta coll'acqua pura.

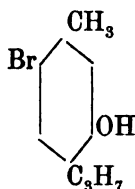
In questo modo si dimostra in modo bene evidente, che soluzioni isotoniche hanno lo stesso punto di congelamento. Facendo infine l'esperienza con la soluzione di un elettrolite, p. es. con una soluzione di cloruro di sodio, che contenga 5, 85 gr. di materia in 100 c. c. d'acqua, si trova una differenza molto maggiore, che in questo caso è quasi doppia di quella avuta con le altre soluzioni.

Sulla costituzione del nitrobromotimol, del dinitrotimol  
e dei dinitroclorocimeni dal timol; di G. MAZZARA.

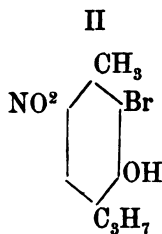
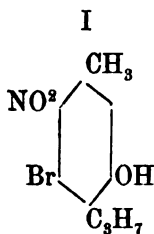
1<sup>a</sup> MEMORIA

In una nota (1) " sul bromotimol e suoi derivati „ pubblicata nella Gazz. chim. vol. XVIII, p. 514, ho accennato che per l'azione dell'acido nitrico, 1,46 sul parabromotimol in soluzione acetica, a lato di una sostanza oleosa, che rimane nelle acque madri, si forma un nitrobromoderivato fusibile a 107-108°.

La teoria ci fa prevedere che dal parabromotimol :



non possono derivare, qualora il gruppo sostituito  $\text{NO}_2$  vada al posto del bromo, che due soli mononitrobromotimoli corrispondenti alle seguenti formole :

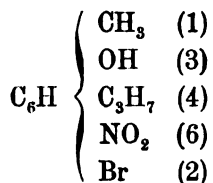


(1) A pag. 516 di tale memoria là dove si parla del metodo di preparazione del bromotimol per errore di stampa manca " Io ho ottenuto il bromotimol col seguente processo „, confondendo così il metodo da me ivi descritto con quello di Armstrong e Thorpe.

Nella suddetta nota per purificare il bromotimol ricorsi alla distillazione col vapore d'acqua. Credo non fuori di luogo aggiungere qui che si può avere più prontamente con risparmio di tempo sciogliendolo in una soluzione diluita di idrato potassico, precipitando il filtrato con acido cloridrico diluito, e cristallizzandolo all'etere di petrolio.



Ora il nitrobromotimol, di cui nella citata memoria ho già descritto il metodo di preparazione ed il punto di fusione 107-108°, corrisponde alla formola II:



poichè il suo amidoderivato, come si può rilevare in seguito da questa comunicazione, trattato con anidride acetica e cloruro di benzoile non dà il corrispondente etenil e benzenil derivato, ma bensì l'acetil ed il benzoilamidobromotimol, la cui formazione, secondo le ricerche di Hübner (1) e Ladenburg (2) mi autorizza ad escludere nel predetto nitrobromoderivato la posizione orto del gruppo  $NO_2$  rispetto all'ossidrile, e di ammettere invece o la posizione meta del gruppo  $NO_2$  o  $NH_2$  rispetto all'ossidrile, o quella para, nel caso che il gruppo  $NO_2$  entri nel posto del bromo, come sembra realmente avvenire, e come mi riserbo di dimostrare in una prossima nota.

Nella nomenclatura di questi derivati le prefisse para orto e meta devono essere riferite all'ossidrile.

#### *Paranitroortobromotimol.*

Si ottiene, come già è stato detto, versando a poco a poco gr. 3,31 (una molecola) di acido nitrico 1,46, diluiti con gr. 10 di acido acetico glaciale, su gr. 10 (una molecola) di bromotimol anch'esso sciolto in gr. 20 di acido acetico, e raffreddando con acqua ghiacciata le soluzioni.

Il prodotto della reazione versato in una capsula e abbandonato a sè per parecchi giorni separa dei bellissimi cristalli gialli, che decantati dal liquido, e cristallizzati dall'alcool diluito si ottengono perfettamente puri.

(1) Berichte, VI 795, 1128, VII 463, 1314, VIII 471, IX 174, X 1711.

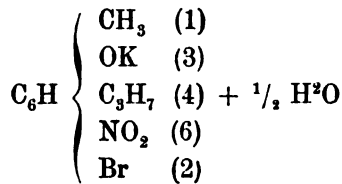
(2) Berichte, IX 1524.

Il rendimento che si ha con questo processo è più dell'80 % del bromotimol impiegato.

Questo nitrobromoderivato è pochissimo solubile nell'acqua anche a caldo; si scioglie con calorazione gialla nelle soluzioni dei carbonati alcalini.

Questo bromonitrotimol è identico con quello che fu descritto in questa Gazz. chim. t. XVI, p. 196, come fusibile a 100°-101°, il quale ricristallizzato dall'etero di petrolio anch'esso fonde a 107-108°. L'identità sarà, in seguito, da altre esperienze riconfermata.

*Paranitroortobromotimolato di potassio.*



Il sale potassico fu preparato sciogliendo in acqua bollente una molecola di nitrobromotimol con una mezza molecola di carbonato potassico.

Il liquido filtrato depositò per raffreddamento dapprima dei cristalli di nitrobromotimol, che vennero separati per filtrazione, ed indi collo svaporamento il sale potassico in aghetti gialli. I quali asciugati all'aria sopra carta bibula si trasformano dopo qualche giorno in una polvere rossa, lasciando la carta punteggiata in giallo.

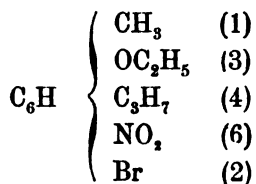
Il sale potassico così disseccato, riscaldato per tre ore a 100-110° in una corrente d'aria secca, subì la seguente perdita:

gr. 2,2593 perdettero gr. 0,0491.

Trasformando questi risultati in rapporti centesimali si ha:

<i>Trovata</i>	<i>Calcolata</i> ( $\frac{1}{2}$ molecola)
Acqua = 2,17	2,80

Devesi dedurre quindi che il nitrobromotimolato potassico contiene dell'acqua di cristallizzazione, che in parte perde essicandolo all'aria.

*Paranitroortobromotimolato etilico.*

Questo etere fu preparato riscaldando a bagnomaria per parecchie ore in un pallone congiunto ad un apparecchio a ricadere una molecola di nitrobromotimolato di potassio con una molecola di ioduro d'etile in presenza di alcool assoluto. Il prodotto della reazione, separato per distillazione dall'alcool, venne lavato a caldo con acqua per liberarlo dal sale potassico che non prese parte alla reazione; ed indi cristallizzato un paio di volte dall'alcool diluito.

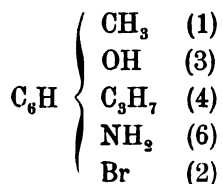
Si ebberò così delle pagliette gialle fusibili a 67-69°.

All'analisi diedero i seguenti risultati:

gr. 0,3252 di sostanza diedero gr. 0,2023 di AgBr, vale a dire su 100 parti

<i>Trovato</i>	<i>Calcolato</i>
Br = 25,94	Br = 26,49

Impiegando gr. 16 di sale potassico si ottennero circa gr. 10 di etere etilico.

*Paramidoortobromotimol.*

Si riscaldano gr. 10 di nitrobromotimol con gr. 60 di acido cloridrico fumante, aggiungendo a poco a poco gr. 10 di stagno.

Dopo il raffreddamento si diluisce con molta acqua per precipitare quel tanto di cloridrato tenuto sciolto dall'acido cloridrico.

Si separano degli aghetti bianchi che raccolti su filtro, lavati ed

essicati all'aria, si colorano leggermente in violetto; la loro soluzione acquosa, coi sali ferrici, dà colorazione violetta.

Il cloridrato è solubile a caldo nell'alcool, da cui si separa in aghi bianchi. Fonde a 185°, annerendo prima. Non forma col cloruro di stagno un sale doppio.

Per avere l'amidobromotimol si decompone a caldo il cloridrato, ben lavato, con una soluzione diluita di carbonato di sodio, che precipita la base allo stato oleoso; questa però dopo il raffreddamento si solidifica sotto forma di una massa rosso violetta.

Si getta sopra un filtro, si lava, e, asciugata su carta, si scioglie a caldo nell'etere di petrolio, da cui, col raffreddamento, si separa in isquame di un bel colore bianco-giallo, tendente al violetto. Fonde a 94-95°.

È poco volatile col vapor d'acqua, col quale passa dapprima sotto forma di masse cristalline bianche, che ben presto alla luce diventano violette.

È solubile nell'alcool diluito a caldo; ma da questo solvente in parte si depone bruno.

È assai solubile nella benzina a caldo.

All'analisi diede i seguenti risultati:

gr. 0,3395 di sostanza diedero gr. 0.2549 di BrAg.

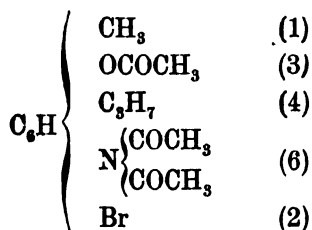
gr. 0,3148 di sostanza diedero gr. 0.5688 di CO<sup>2</sup> gr. 0.1722 di H<sub>2</sub>O.

gr. 0,642 di sostanza diedero c. c. 32.4 di azoto, a 7°. 7 e sotto la pressione di m. m. 756.82, cioè a 0° col m. m. 760 c. c. 31.17.

Vale a dire su 100 parti:

	<i>Trovato</i>	<i>Calcolato</i>
Br =	31,94	32,73
C =	49,26	49,18
H =	6,06	5,73
N =	6,09	5,73

L'amidobromotimol che venne descritto come fusibile verso 90° Gazz. chim. t. XVI, 196, cristallizzato dall'etere di petrolio fonde 94-95°.

*Paradiacetilamidoortobromotimolato di acetile.*

L'amidobromotimol (gr. 8) si trattò con un eccesso di anidride acetica (gr. 25). — La reazione incominciò a freddo con forte innalzamento di temperatura, e si completò scaldando in un apparecchio a ricadere per quattro ore e mezzo.

Dopo il raffreddamento coll'aggiunta di acqua si precipitò una sostanza oleosa che ben presto si rapprese in una massa pastosa. Questa, decantata dal liquido, venne lavata a caldo con una soluzione diluita di carbonato di sodio. La parte insolubile si sciolse nell'alcool diluito a caldo, dal quale col raffreddamento si separò sotto forma di una massa liquida che dopo un certo tempo si rapprese in cristalli fusibili a 136-137°.

Ha un odore che ricorda quello dell'acido butirico; un colore bianco tendente leggermente al roseo. È solubilissimo nel benzolo; dall'alcool a 91° si separa in laminette bianche.

All'analisi diede i seguenti risultati:

gr. 0,3776 di sostanza diedero gr. 0,728 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,2228 di H<sub>2</sub>O.

gr. 0,5498 di sostanza diedero gr. 0,2789 di AgBr.

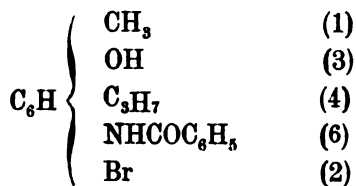
gr. 0,3988 di sostanza diedero gr. 0,2072 di AgBr.

Vale a dire in rapporti centesimali

	<i>Trovato</i>	<i>Calcolato</i>
C =	52,58	51,89
H =	6,54	5,40
Br =	21,63	} 21,62
Br =	22,10	

mentre pel diacetilderivato (C<sub>14</sub> H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>NBr) si richiederebbe

C =	51,21
H =	5,48
Br =	24,39

*Parabenzoilamidoortobromotimol.*

Si impiegarono amidobromotimol e cloruro di benzoile nel rapporto di una molecola del primo per una del secondo. La reazione cominciata a freddo si è completata riscaldando a bagno ad olio il miscuglio in un palloncino per cinque o sei ore a temperatura di 100-110°.—Dopo di che il prodotto della reazione venne lavato a caldo con una soluzione diluita di carbonato di sodio; decantata questa, la sostanza rimasta indisciolta, solidificatasi col raffreddamento, si cristallizzò dall'alcool.

Si separarono dei piccoli mamelloni rosei fusibili a 162-164° rammollendosi a 160°.

È solubile nell'alcool, dando una soluzione rosea, e nel benzolo, dal quale ultimo si depone in pagliette bianche tendenti leggermente al roseo.

Si scioglie pure nell'idrato di potassio in soluzione diluita colorandolo in giallo-verde; questa soluzione trattata con acido cloridrico dà un precipitato roseo, che cristallizzato dall'alcool ha dato piccoli mamelloni rosei che hanno presentato lo stesso punto di fusione, e gli altri caratteri del benzoilderivato.

All'analisi dette i seguenti risultati:

gr. 0,4547 di sostanza diedero gr. 0,2389 di AgBr.

gr. 0,4567 diedero gr. 0,2500 di H<sub>2</sub>O e gr. 0,9945 di CO<sub>2</sub>.

Vale a dire su 100 parti:

Carbonio = 59,38

Idrogeno = 6,08

Bromo = 22,35

Calcolato :

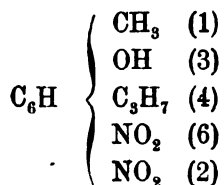
Carbonio = 58,62

Idrogeno = 5,17

Bromo = 22,98

La solubilità negli idrati alcalini esclude che possa trattarsi di un benzenilderivato come pure di un benzoilamidobromotimolato di benzoile.

*Dinitrotimol*



Nella precedente memoria sul bromotimol a p. 520 è stato menzionato che dalle ultime porzioni provenienti dalla spontanea evaporazione della soluzione acetica del nitrobromotimol si è separata una sostanza oleosa di colore rosso-bruno. Essa abbandonata a se per molto tempo si rapprende in una poltiglia cristallina. Per purificarla si tratta a caldo con una soluzione di carbonato sodico, nella quale rimane indisciolta la parte resinosa. Si filtra e la soluzione giallo-rossa si acidifica con acido cloridrico diluito.

Si separa così una sostanza liquida di colore rosso, che dopo raffreddamento si rapprende in cristalli gialli; questi gettati sopra un filtro e lavati, vennero sciolti nell'etere di petrolio, dal quale, col raffreddamento, si separarono in prismi aghiformi, fusibili a 55° e non contenenti bromo.

Una determinazione di azoto diede i seguenti risultati:

gr. 0,4191 di sostanza diedero cmc. 40.5 di azoto a 6°,7 e 757,78  
m.m. ossia cmc. 39,0585, di azoto a 0° e 760 m.m.

dai quali si calcola la composizione centesimale seguente:

<i>Trovato</i>	<i>Calcolato</i>
Azoto = 11,70	11,66

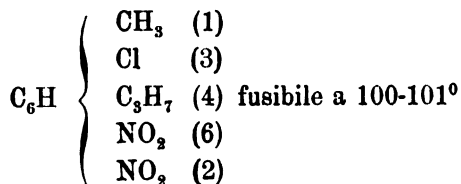
La formazione del dinitrotimol per l'azione dell'acido nitrico sul bromotimol si spiega così: dapprima si forma il nitrobromotimol, e poi l'eccesso dell'acido agendo sul nitroderivato sposta di nuovo il bromo per dare luogo al dinitrotimol.

A conferma di ciò ho fatto agire direttamente l'acido nitrico sul nitrobromotimol.

A questo intento gr. 12 di nitrobromoderivato (una molecola) sciolti in gr. 40 di acido acetico glaciale furono trattati con gr. 3,31 di acido nitrico 1.46 (una molecola) anch'essi sciolti in gr. 10 di acido acetico. Dopo parecchie ore alla soluzione acetica si aggiunse molta acqua che precipitò una sostanza giallo-rossastra, la quale, purificata come sopra, diede dei cristalli fusibili a 55°.

A conferma che questo dinitrotimol è identico con quello di Lallemand, ottenuto facendo agire l'acido nitrico sopra una soluzione di acido timilsolfonico, ne ho preparato l'etere etilico, trasformando il dinitroderivato da me ottenuto in sale potassico, e quest'ultimo, riscaldando a 140-150° con ioduro d'etile in presenza di alcool. Si è ottenuto così il dinitrotimolato etilico di Ladenburg e d'Engelbrecht, fusibile a 52-53°.

*Dinitroclorocimene dal timol.*

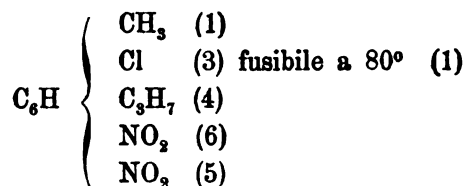


Ladenburg ed Engelbrecht (1) per l'azione del pentacloruro di fosforo sul dinitrotimol hanno ottenuto un dinitroclorocimene fusibile a 100-101°.

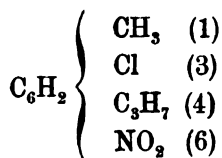
Il dinitrotimol, avendo i due gruppi NO<sub>2</sub> l'uno al posto para e l'altro al posto orto rispetto all'ossidrile, mi porta ad ammettere pel clorodinitrocimene fusibile a 100-101° la sopradescritta formola.

(1) Berichte t. X 1220.



*Dinitroclorocimene dal timol*

Fileti e Crosa nitrando il nitroclorocimene



hanno ottenuto un miscuglio di due dinitroderivati, di cui l'uno fondente a 100-101°, che è quello di Ladenburg ed Engelbrecht, e l'altro a 80°.

Gli autori in questi due dinitroderivati non hanno stabilito che un solo posto dei due gruppi  $NO_2$ , cioè a dire il para, che viene confermato in questa mia memoria dalla sostituzione del Br nel nitrobromotimol col gruppo  $NO_2$ .

Ora il dinitroderivato fusibile a 100-101° avendo i due gruppi l'uno al posto orto e l'altro al posto meta rispetto al cloro, l'altro suo isomero fusibile a 80°, e che è il solo possibile, non può avere i due gruppi  $NO_2$  se non l'uno al posto para e l'altro al posto meta rispetto al cloro.

Sto studiando l'azione del pentabromuro di fosforo sul dinitrotimol per stabilire le formule di costituzione dei dinitrobromocimeni dal timol.

Istituto di Chimica Generale, Università di Parma, febbraio 1889.

---

(1) Gazz. chim. it. t. XVIII p. 293.

## Sulle proprietà fisiche del benzolo e del tiofene.

Nota di GIACOMO CIAMICIAN.

In una Memoria di recente pubblicazione (1), io ho tentato di mettere in rilievo l'analogia che i composti appartenenti al gruppo, da me chiamato *tetrolico* hanno con quelli del gruppo aromatico. Le sostanze del gruppo tetrolico, cioè: il furfurano, il pirrolo ed il tiofene, hanno un comportamento chimico, che in molte reazioni si avvicina a quello del benzolo o di alcuni suoi derivati. Io dissi allora, che la ragione di queste analogie era da cercarsi nei caratteri del residuo tetrolico " $C_4H_4$ ", comune a queste tre sostanze, il quale mantiene nelle sue combinazioni coll'ossigeno, coll'immino e con lo zolfo una parte delle proprietà che esso ha nei composti aromatici, quando unito a due metini forma l'anello benzenico.

I caratteri aromatici del residuo " $C_4H_4$ ", marcatissimi nel tiofene, lo sono molto meno nel pirrolo e nel furfurano, per cui si può dire che lo zolfo influisce meno dell'ossigeno e dell'immino sulle proprietà chimiche del residuo aromatico a cui è unito.

È assai rimarchevole ed interessante il fatto, scoperto recentemente dal Hantzsch, che anche nella piridina lo zolfo può rimpiazzare due metini senza troppo alterare la proprietà dell'anello piridico, per cui il tiazolo ( $C_3H_3SN$ ) ha con la piridina la stessa analogia che il tiofene ha col benzolo.

Riflettendo su queste meravigliose somiglianze, sono stato indotto a comparare le costanti fisiche del benzolo con quelle del tiofene, con la speranza di trovare nelle proprietà fisiche di questi due corpi qualche relazione che potesse servire di appoggio alle vedute suaccennate.

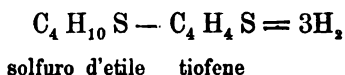
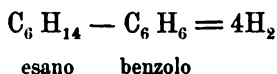
Se le considerazioni ch'io esporrò nella presente Nota non sono del tutto prive di valore, si può dire realmente, che l'analogia fra benzolo e tiofene trova riscontro nelle loro proprietà fisiche.

(1) Il pirrolo ed i suoi derivati. R. Acc. L. Memorie [4] IV, 274.

Il Horstmann (1) ha dimostrato recentemente in modo assai originale, che le apparenti contraddizioni, che si erano manifestate deducendo la formula di costituzione del benzolo dal suo volume molecolare e dalla sua rifrazione molecolare da un lato e dalle sue costanti termo-chimiche dall'altro, spariscono se si ammette che il benzolo abbia quella costituzione che Baeyer ultimamente trovò essere la sola che corrisponda a tutte le proprietà chimiche del benzolo. Ora qualche cosa di perfettamente analogo si verifica pel tiofene, ed io credo che da quanto segue si arrivi alla conclusione che, indipendentemente dalla formola, che si vuole attribuire al benzolo, il tiofene debba avere una costituzione corrispondente a quella del nucleo benzenico.

Il Horstmann (2) compara nelle sue deduzioni il calore di combustione del benzolo con quello dell'esano e trova per la differenza corrispondente a  $4 H_2$  un certo valore, che è quattro volte maggiore di quello dedotto per un  $H_2$ , dalla comparazione del calore di combustione del metilene ( $CH_2$ ) con quello del metano ( $CH_4$ ).

Ora in modo del tutto analogo si può comparare il calore di combustione del tiofene con quello del solfuro d'etile.



Ammettendo che nella trasformazione dell'esano in benzolo si formi un aggruppamento di atomi corrispondente a quello che ha luogo nella trasformazione del solfuro d'etile in tiofene, i valori  $4 H_2$  nel primo caso e di  $3 H_2$  nel secondo, devono stare nel rapporto di 4 a 3.

Di fatti il valore di  $4 H_2$  nel primo caso, prendendo per calore di combustione del benzolo il valore più probabile di 787,5 Cal., è secondo Horstmann:

$$999,2 - 787,5 = 211,7 \text{ Cal.}$$

(1) Berl. Ber. 21, 2211.

(2) l. c.

per cui il valore di  $3H_2$  risulta essere :

$$158,8 \text{ Cal.}$$

Il calore di combustione del tiofene dovrebbe essere quindi, se il calore di combustione del solfuro d'etile è 772,2 Cal. :

$$772,2 - 158,8 = 613,4 \text{ Cal.}$$

Il valore trovato sperimentalmente da Thomsen è realmente :

$$610,6 \text{ Cal.}$$

Un ragionamento simile si può fare per il volume molecolare (1) e per la rifrazione molecolare. Senza esprimere veruna ipotesi sulla formola del benzolo, si può dire che se il residuo " $C_4H_4$ " ha una costituzione analoga a quella dell'anello benzenico " $C_6H_6$ ", le costanti che sono da attribuirsi al radicale tetrolico staranno a quelle del benzolo come 4 : 6 ossia come 2 : 3. Questo ragionamento non è troppo azzardato, se si tien conto che così in fine non si fa altro che dedurre il valore di un metino benzenico, considerando tutti i sei metini perfettamente uguali tra di loro.

Il volume del residuo " $C_4H_4$ " sarà perciò, prendendo per volume molecolare del benzolo al punto di ebollizione, il valore trovato da R. Schiff 95,94 :

$$\frac{2 \times 95,94}{3} = 63,96.$$

Il volume molecolare del tiofene, pure al suo punto d'ebollizione, (in questo caso le due costanti sono più che mai comparabili essendo la differenza fra i punti d'ebollizione del tiofene e del benzolo di solo  $4^\circ$ ) è secondo Schiff :

$$84,93.$$

Per cui

$$84,93 - 63,96 = 20,97$$

il volume atomico dello zolfo risulterebbe circa 21.

Il volume atomico dello zolfo dedotto da Kopp (2), da una se-

(1) Vedi anche Horstmann, Berl. Ber 20, 774 e 775.

(2) Liebig's Annalen 96, 303.

rie di composti solfurati, al loro punto d'ebollizione è 22,6. Ora se invece di 22,6 si prende il numero dedotto dal tiofene, si trova che la coincidenza fra i valori trovati e quelli calcolati è migliore, considerando naturalmente soltanto quei composti solfurati che sono comparabili al tiofene:

		Volumi molecolari di Kopp		Vol. mol. calcolato per S = 21
		osservati	calcolati	
Mercaptano etilico . .	C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> S	76—76,1	77,6	76
Mercaptano amilico . .	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> S	140,1—140,5	143,6	142
Solfuro d'etile. . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S	120,5—121,5	121,6	120
Solfuro di metile . . .	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	75,7	77,6	76

Per ultimo anche le costanti ottiche conducono sensibilmente agli stessi risultati. Pur troppo il lavoro di Knops sulla rifrazione molecolare del tiofene, già annunciato negli Annali di Liebig (1), non m'è ancora pervenuto, sebbene l'abbia aspettato fino ad oggi, per cui non posso qui tenerne conto.

Prendendo pel benzolo la rifrazione molecolare trovata da Brühl (2) e pel tiofene quella trovata da Nasini (3), si ha per le due formole:

$$p \frac{\mu\alpha - 1}{d} \quad \text{e} \quad p \frac{\mu\alpha^2 - 1}{(\mu\alpha^2 + 2)d}$$

benzolo	44,03	e	25,93
tiofene	41,40	e	24,13

Da cui risulta per la rifrazione di "C<sub>4</sub> H<sub>4</sub>":

C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	29,39	e	17,28
-------------------------------	-------	---	-------

e per la rifrazione atomica dello zolfo:

S	12,04	e	6,85
---	-------	---	------

Nasini (4) trovò per la rifrazione atomica dello zolfo bivalente

(1) Vedi vol. 247, fasc. 3.

(2) Ostwald's Lehrbuch der allgemeinen Chemie I, pag. 453 e 455.

(3) Gazz. chim. 17, 66.

(4) Gazz. Chim. 13, 309.

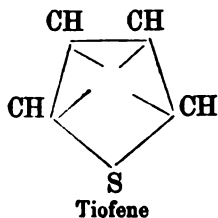
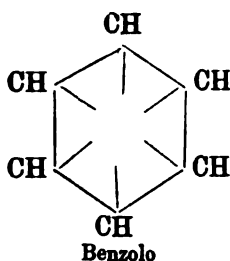
nei composti organici, quando le valenze non sono unite, come nel solfuro di carbonio, ad un solo atomo di carbonio, i valori:

14,10 e 7,87

Pel solfuro di carbonio invece:

15,61 e 9,02

Le considerazioni ora esposte permettono quindi di trarre la conclusione che l'edificio atomico che rappresenta il radicale " $C_4H_4$ ", del tiofene, ha una costruzione perfettamente comparabile a quella del benzolo; se si ammette per questo composto la cosiddetta *formula centrica* di Baeyer, si deve ammetterne una simile pel tiofene.



### Sopra alcuni derivati della maleinimide (1)

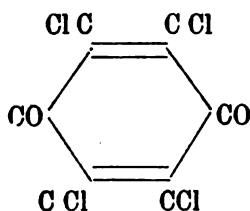
Nota di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

Nel corso dei nostri studi sui derivati del pirrolo abbiamo più volte accennato alla facilità, con cui molte di queste sostanze possono essere trasformate nelle imidi bicloromaleica o bibromomaleica, ed uno di noi ha fatto vedere (2) quanto queste reazioni sieno comparabili alle trasformazioni di molti composti aromatici nei derivati clorurati e bromurati del chinone. L'analogia del clo-

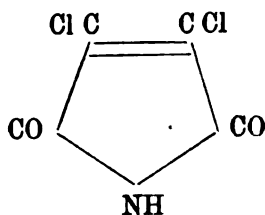
(1) Le esperienze descritte in questa Nota sono state eseguite nel R. Istituto chimico di Roma.

(2) G. Ciamician, *Il pirrolo ed i suoi derivati*.

roanile e del bromoanile colla bicloromaleinimide e la bibromomaleinimide,



Cloroanile



Imide bicloromaleica

che si rivela già nella comparazione delle loro formole, trova realmente riscontro nei risultati dell'esperienza.

Guidati da questo concetto noi abbiamo cercato nuovi fatti che venissero a confermare le vedute ora esposte ed abbiamo a tale scopo iniziato uno studio nel quale ci proponiamo di vedere quali delle reazioni, che sono state eseguite col cloroanile e col bromoanile, possono essere applicate ai derivati alogenati dell'imide maleica.

In questa Nota pubblichiamo una parte dei risultati ottenuti colla bicloromaleinimide, da noi scoperta alcuni anni or sono, riservandoci di esporre a suo tempo completamente le nostre ricerche.

*Azione del nitrito potassico sull'imide bicloromaleica.*

Studiando l'azione di una soluzione di nitrito sodico sul cloroanile I. U. Nef (1) ha ottenuto il sale sodico dall'acido nitranilico ( $C_6Na_2N_2O_8$ ) ed in modo analogo il sale potassico corrispondente, ora questa interessante reazione è perfettamente applicabile alla bicloromaleinimide, come lo dimostrano le seguenti esperienze.

Una soluzione di 5 gr. di imide bicloromaleica in 75 cc. d'alcool e 50 cc. d'acqua, venne trattata con 15 gr. di nitrito potassico; col riscaldamento il liquido si colora in giallo e si separa, non svolgimento di gaz, una sostanza solida polverulenta, che si

(1) Berl. Ber. 20, 2028.

deposita in fondo al palloncino. Dopo un riscaldamento di circa un quarto d'ora a b. m., fino che cessa lo sviluppo gassoso, si lascia raffreddare, si filtra e si cristallizza il prodotto alcune volte dall'acqua bollente. Il rendimento è soddisfacente: da 5 gr. di imide si ottennero 3,8 gr. di prodotto.

L'analisi del nuovo composto dette numeri corrispondenti alla formula preveduta:



- I. 0,2870 gr. di materia seccata a 130° dettero 0,4332 gr. di  $CO_2$  e 0,0278 gr. di  $H_2O$ .  
 II. 0,1814 gr. di materia svolsero 22 cc. d'azoto misurato a 12° e 761 mm.  
 III. 0,2870 gr. di materia dettero 0,1284 gr. di  $K_2SO_4$ .

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $C_4HN_2O_5K$
	I	II	III	
C	24,69	—	—	24,49
H	0,64	—	—	0,51
N	—	14,42	—	14,28
K	—	—	20,05	19,89

Il sale potassico così ottenuto non perde di peso, dopo essere stato seccato sul cloruro di calcio, anche se viene riscaldato fino a 130°. Forma piccoli cristallini colorati in giallo chiaro, che sono insolubili nell'acqua fredda e solubili nell'acqua bollente. Riscaldati sulla lamina di platino deflagrano.

Non ci fu possibile di ottenere da questo sale l'acido libero ( $C_4H_2N_2O_5$ ) corrispondente. Trattando una soluzione acquosa calda, con acido solforico diluito, si separa la sostanza inalterata, come lo dimostra la seguente determinazione del potassio:

0,3290 gr. di materia dettero 0,1454 gr. di  $K_2SO_4$ .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4HN_2O_5K$
K	19,81	19,89

Bollendo la soluzione con acido solforico diluito, 5 gr. di sale potassico con 400 cc. d'acido solforico (1 : 10), per qualche tempo,



essa diventa senza colore ed estraendo con etere molte volte di seguito, si ottiene una sostanza cristallina, che non è altro che *acido ossalico*. La sostanza ottenuta per estrazione con etere, cristallizza dall'acqua bollente in grossi prismi senza colore, che fondono a 100°-101°.

Contiene due molecole d'acqua di cristallizzazione, che perde stando sull'acido solforico.

1,3798 gr. di materia seccata sul cloruro di calcio, perdettero nel vuoto sull'acido solforico 0,3926 gr. di acqua.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_2H_2O_4 + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O	28,45	28,57

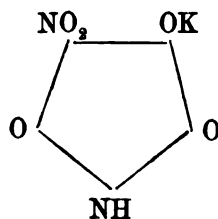
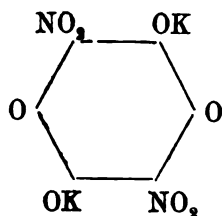
0,2085 gr. di sostanza deacquificata dettero 0,2016 gr. di CO<sub>2</sub> e 0,0480 gr. di H<sub>2</sub>O.

In 100 parti:}

	trovato	calcolato per $C_2H_2O_4$
C	26,41	26,66
H	2,56	2,22

L'acido deacquificato sublima senza decomposizione, la sua soluzione dà col cloruro calcico un precipitato insolubile nell'acido acetico ed ha in una parola tutte le proprietà dell'acido ossalico.

La costituzione del sale potassico  $C_4HN_2O_5K$ , ora descritto, sarà con molta probabilità analoga a quella della combinazione potassica dell'acido nitranilico:



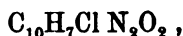
e noi crediamo che convenga chiamarlo piuttosto composto potassico del *nitroossichinone del pirrolo*, che composto potassico dell'imide nitroossimaleica.

Crediamo utile far notare che anche l'acido nitranilico si decompone facilmente in soluzione acquosa, dando acido ossalico.

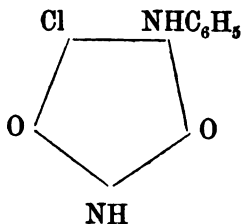
Come era da aspettarsi, non siamo riusciti ad ottenere il composto amidato corrispondente; trattando il sale descritto con cloruro stannoso ed acido cloridrico si ottiene soltanto acido ossalico.

*Azione dell'anilina sull'imide bicloromaleica.*

Trattando una soluzione di 3 gr. di imide in 30 cc. d'alcool, con 7 gr. d'anilina si ottiene immediatamente un liquido giallo che venne fatto bollire per qualche tempo (15 minuti) a ricadere. Per raffreddamento si separano aghi gialli, che vennero filtrati, lavati e fatti cristallizzare dall'alcool bollente. Fondono a 196° ed hanno la composizione :



Il composto, che ci riserbiamo descrivere esattamente in una prossima comunicazione, ha senza dubbio la costituzione :



e corrisponde alla cloroanilide  $[C_6H_4Cl_2O_2(NHC_6H_5)_2]$ , che si ottiene in modo analogo dal cloroanile.

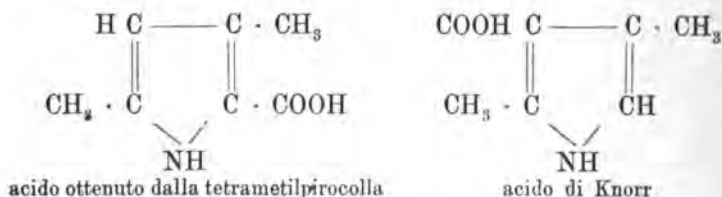
Per ultimo vogliamo accennare che l'imide bicloromaleica dà in soluzione alcoolica colla fenilidrazina un precipitato formato da aghi rosso-ranciati di cui ci riserbiamo lo studio.

Noi continueremo queste ricerche trattando l'imide bicloromaleica con tutti quei corpi con cui fu sperimentato il cloroanile e le estenderemo anche all'imide mono-cloromaleica, da noi descritta per la prima volta alcuni anni or sono. Questo lo diciamo perchè i sigg. R. Löscher e K. Kusserow hanno recentemente studiato il comportamento della monobromofumarimide coll'anilina (1).

(1) Berl. Ber. 21, 2718.

Sopra alcuni derivati del dimetilpirrolo asimmetrico.  
Nota III di GAETANO MAGNANINI

In una recente comunicazione fatta alla R. Accademia dei Lincei sui derivati del dimetilpirrolo asimmetrico (1) io ho descritto l'imminanidride dell'acido dimetilpirroldicarbonico dalla quale per eliminazione di anidride carbonica si ottiene la tetrametilpirocolla (2). In analogia colla pirocolla ordinaria e coll'acido carbopirrolico, pel quale è dimostrata la posizione  $\alpha$  del carbossile, io ammise, che in quelle sostanze il carbossile che prende parte alla formazione del legame anidridico sia quello situato vicino all'azoto. La tetrametilpirocolla dà, come si vedrà dalle sperienze descritte in questa Nota, un acido  $\alpha$   $\beta'$  - dimetilpirrolmonocarbonico o metadimetilpirrolmonocarbonico, il quale non è identico a quello ottenuto da Knorr (3). La differenza fra questi due acidi si manifesta principalmente nel loro modo di comportarsi colla anidride acetica, perchè mentre l'acido di Knorr non dà, come ho dimostrato in una precedente comunicazione, una imminanidride, l'acido da me ottenuto si trasforma facilmente nella pirocolla da cui deriva. Questa differenza di comportamento dei due acidi dimetilpirrolmonocarbonici deve dipendere dalla differente posizione del carbossile, per cui la costituzione delle due sostanze sarà espressa dalle seguenti formole :



(1) Rendiconti vol. IV, fasc. 6<sup>a</sup>, 2<sup>o</sup> sem. e Gazzetta Chimica, t. XVIII, p. 548.

(2) Questa tetrametilpirocolla fu da me chiamata dimetilpirocolla nella Nota precedente. Siccome però, come si vedrà in seguito, questa combinazione possiede la formola raddoppiata  $\text{C}_{14} \text{H}_{14} \text{N}_2 \text{O}_2$ , deve venire chiamata tetrametilpirocolla essendo quattro i metili realmente contenuti nella molecola.

(3) Liebig's Annalen 236,318.

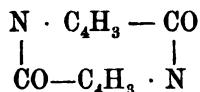
Il nuovo acido dimetilpirrolmonocarbonico non è però l'immediato prodotto della saponificazione della tetrametilpirocolla; io ho ottenuto invece col mezzo della potassa alcoolica un prodotto a funzione acida, intermedio, il quale per ulteriore trattamento col l'alcali conduce all'acido cercato. Attribuendo alla dimetilpirocolla la formula doppia, l'acido dimetilpirrolmonocarbonico corrispondente avrebbe origine dalla addizione di due molecole di acqua ad una molecola della anidride:



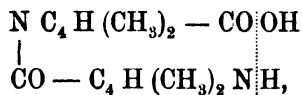
Se si immagina invece che ad una molecola della anidride, per effetto della potassa alcoolica, si addiziona una sola molecola di acqua:



si ottiene una nuova sostanza la cui molecola non è divisibile e la composizione della quale corrisponde realmente a quella della sostanza da me ottenuta. La formazione di un acido  $C_{14}H_{16}N_2O_3$  dimostra prima di tutto in un modo abbastanza elegante, che alla pirocolla dell'acido dimetilpirrolmonocarbonico da me ottenuto compete la formula doppia; inoltre porta luce sulla costituzione molecolare di una classe di sostanze ancora poco studiate ed a tutte le quali probabilmente si devono attribuire formole raddoppiate. Weidel e Ciamician (1) hanno attribuito alla pirocolla ordinaria la struttura molecolare seguente:



Questa formula la quale spiega la trasformazione della pirocolla in acido carbopirrolico, permette anche di dare conto della formazione di un acido  $C_{14}H_{16}N_2O_3$  per addizione di una sola molecola di acqua alla tetrametilpirocolla. La combinazione da me ottenuta ha molto probabilmente la costituzione:



(1) Monatshefte für Chem. I, 279.

la quale spiega le proprietà generali della sostanza a cui si riferisce, e soprattutto il fatto che per azione della potassa acquosa l'acido  $C_{14}H_{16}N_2O_3$  addiziona una nuova molecola di acqua e si sdoppia nettamente in due molecole di acido dimetilpirrolmonocarbonico. L'acido della formula  $C_{14}H_{16}N_2O_3$  deve per conseguenza molto probabilmente venire considerato come un acido

*tetrametilpirroilpirrolmonocarbonico.*

Il comportamento della tetrametilpirocolla colla potassa alcoolica è tutto speciale; come io ho potuto constatare, la pirocolla ordinaria per azione della potassa alcoolica, anche molto diluita, si converte direttamente nell'acido carbopirrollico di Schwanert; egualmente si comporta l'imminanidride dell'acido  $\alpha$ -indolcarbonico, ottenuta lo scorso anno in questo stesso Istituto (1), la quale per azione della potassa alcoolica ripristina l'acido da cui deriva.

SAPONIFICAZIONE DELLA TETRAMETILPIROCOLLA  
COLLA POTASSA ALCOOLICA.

Si fanno bollire in un apparecchio a ricadere 2 gr. di tetrametilpirocolla con una soluzione di 2 gr. di potassa in 40 c. c. di alcool a 90-95 %. Dopo circa una mezz'ora di ebollizione la sostanza si è disciolta. Si aggiunge acqua e si scaccia l'alcool a b. m.; si filtra da una certa quantità di tetrametilpirocolla che si è separata e si precipita l'acido formatosi con acido acetico. La sostanza filtrata lavata con acqua e seccata nel vuoto, venne analizzata direttamente.

I. gr. 0,2978 di sostanza dettero gr. 0,7060 di  $CO_2$  e gr. 0,1779 di  $H_2O$ .  
II. gr. 0,2471       "       "       gr. 0,5811       "       gr. 0,1454       "

In 100 parti;

	trovato		calcolato per $C_{14}H_{16}N_2O_3$
	I (2)	II (2)	
C	64,65	64,14	64,61
H	6,63	6,53	6,15

(1) Vedi Ciamician e Zatti, Gazz. Chim. 18, 391.

(2) Le due analisi I e II sono state eseguite con due preparati differenti.

La combinazione  $C_{14}H_{16}N_2O_8$  è, come si rileva dalle analisi del suo etere metilico e del suo sale di bario, un acido monobasico. Le soluzioni acquose dei suoi sali non sono stabili; se vengono riscaldate subiscono una decomposizione, per la quale l'acido abbandona la base e si ripristina la tetrametilpirocolla. Il fenomeno si osserva nel modo migliore col sale ammonico. Se si discioglie l'acido anche in un forte eccesso di ammoniaca si ottiene una soluzione limpida, la quale se viene riscaldata a b. m. si intorbida, e dopo qualche tempo cominciano a depositarsi dei fiocchi i quali vanno sempre aumentando fino a che la maggior parte dell'acido si è trasformata nella anidride. I fiocchi della tetrametilpirocolla che si deposita trascinano con sè la materia colorante, cosicchè da un acido relativamente colorato si può ottenere un acido bianco. Basta scioglierlo in ammoniaca, determinare col calore una parziale separazione di pirocolla, filtrare a freddo e precipitare col l'acido acetico. La trasformazione in tetrametilpirocolla avviene anche quando si fa bollire l'acido tetrametilpirroilpirrolmonocarbonico con anidride acetica. La soluzione neutra del sale ammonico dà luogo colle soluzioni dei sali metallici alle seguenti reazioni:

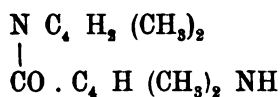
con *acetato di piombo* un precipitato bianco quasi insolubile in un eccesso del reattivo;

con *nitrato argentario* un precipitato bianco del sale argentario non alterabile alla luce;

con *cloruro ferrico* un precipitato rosso;

con *acetato di rame* un precipitato verde chiaro.

La sostanza riscaldata perde anidride carbonica intorno ai  $145^\circ$  e si ottiene un liquido colorato, che si solidifica prontamente per raffreddamento. Il nuovo prodotto, che si forma, non è solubile nei carbonati alcalini, e cristallizza dall'alcool diluito in pagliette splendenti. La piccola quantità di sostanza di cui disponeva, non mi ha permesso però di purificarla ulteriormente per l'analisi; è probabile che la nuova combinazione non sia altro che un tetrametilpirroilpirrolo:



Saponificato con potassa acquosa bollente fornisce infatti un

acido il quale sembra identico all'acido dimetilpirrolmonocarbonico che descriverò in seguito.

*Sale di bario.* Per ottenere questo sale si discioglie l'acido tetrametilpirroilpirrolmonocarbonico nella barite, si precipita l'eccesso di questa con acido carbonico, si fa bollire per poco tempo, si filtra e si concentra nel vuoto. Per lento svaporamento si separano delle tavolette rombiche, le quali hanno dato all'analisi il risultato seguente:

gr. 0,1176 di sostanza seccata nel vuoto dettero gr. 0,0419 di  $Ba SO_4$ .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C_{14}H_{12}N_2O_3)_2 Ba$
Ba	20,92	20,91

*Etere metilico.* Per preparare questa sostanza si rinchiude in un tubo il sale argentario dell'acido tetrametilpirroilpirrolmonocarbonico, ben secco, con un eccesso di joduro di metile. La reazione ha luogo già in parte a freddo e si compie immergendo il tubo nell'acqua bollente per 5-10 minuti. Si estrae la massa con alcool caldo, si filtra dal joduro di argento insolubile e si precipita con acqua. La sostanza venne purificata ulteriormente sciogliendola in un eccesso di etere acetico, agitando la soluzione, mantenuta a dolce calore, con carbone animale per circa due ore fino a che non dava più segno di scoloramento, filtrando, distillando la maggior parte del solvente, ed aggiungendo alla soluzione ancor calda etere petrolico leggero ben secco. La separazione della sostanza comincia dopo qualche tempo e si depositano dei granuli relativamente molto grossi e pesanti, i quali fondono costantemente a  $163^{\circ}$ - $163^{\circ},5$  ed hanno dato all'analisi il seguente risultato:

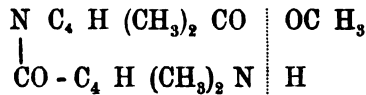
gr. 0,2250 di sostanza dettero gr. 0,5401 di  $CO_2$  e gr. 0,1400 di  $H_2O$ .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H^1_8N_2O_3$
C	65,46	65,69
H	6,91	6,57

L'etere metilico dell'acido tetrametilpirroilpirrolmonocarbonico è una sostanza solubilissima nel cloroformio anche a freddo, poco solubile nel benzolo se raffreddato, più solubile nell'etere acetico, pochissimo solubile nell'etere di petrolio, insolubile nell'acqua. Ha

in comune coi sali dell'acido tetrametilpirroilpirrolmonocarbonico la tendenza a dissociarsi ed a dare tetrametilpirocolla eliminandosi alcool metilico. Questa proprietà tutta speciale si manifesta primariamente per azione del calore. Allorquando la sostanza viene riscaldata gradatamente, a 163°-163,5 fonde e si ottiene un liquido trasparente quasi incolore dal quale però per poco che si elevi la temperatura cominciano a sprigionarsi delle bollicine; riscaldando ulteriormente la massa si solidifica o fonde poi di nuovo a 272°. Analoga decomposizione ha luogo allorquando si fa bollire una soluzione idro-alcoolica della combinazione per qualche tempo; la sostanza che si separa per raffreddamento è tetrametilpirocolla. Il fenomeno è ancora più notevole allorquando si fa uso di una soluzione acquosa di carbonato di soda; basta un brevissimo contatto a caldo perchè l'aspetto fisico dell'etere tetrametilpirroilpirrolmonocarbonico vari; se si filtra si trova che la sostanza si è trasformata completamente in tetrametilpirocolla. Questa dissociazione è rappresentata nello schema seguente :

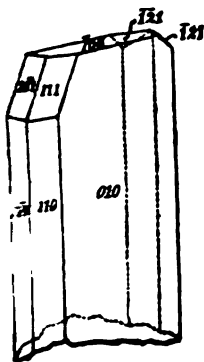


Abbandonando soluzioni in etere acetico della sostanza alla evaporazione spontanea si ottengono cristalli abbastanza sviluppati. Devo alla consueta cortesia del dott. G. B. Negri i risultati dello studio cristallografico dei medesimi :

Sistema cristallino : monoclino

$$a : b : c = 0,70154 : 1 : 0,44307 ; \beta = 80^\circ,59'$$

Forme osservate : (010), (110), (111),  $\bar{1}21$ ,  $\bar{1}03$ .



	Angoli	Misurati	Calcolati
110:110		69°,25'	*
110:111		72,39	*
111:010		70,54	*
110:111		48,05	47°,52'
$\bar{1}00:\bar{1}03$		83 circa	87,26
$0\bar{1}0:\bar{1}03$		90 1/2 "	90,00
$\bar{1}21:\bar{1}10$		94,13	94,25
$\bar{1}21:0\bar{1}0$		53,20	51,23



I cristalli nella maggior parte dei casi non terminati, sono allungati nel senso dell'asse  $z$  e tabulari secondo (010); mostrano talvolta la  $(\bar{1}03)$ , che è sempre imperfetta: in un solo cristallo essa mi diede misure approssimate a  $1^\circ$  circa. Della forma (111) una sola volta in un cristallo ho riscontrato una faccia abbastanza estesa, piana, riflettente al goniometro immagine semplice e nitida, la quale mi permise buone misure che impiegai per il calcolo delle costanti cristallografiche. La  $(\bar{1}21)$  è piccola, il più delle volte microscopica, costantemente con faccie contorte che danno immagini multiple ed assai allargate. Le faccie di (110) in qualche cristallo furono rinvenute perfette, sicchè l'angolo misurato  $110:1\bar{1}0$  (media di 15 angoli) è il più attendibile fra gli angoli misurati. Inoltre furono osservati geminati secondo (100) con angolo rientrante  $\bar{1}03:10\bar{3} = 5^\circ,50'$  misurato (media di 5 angoli),  $6^\circ,14'$  calcolato. L'angolo di estinzione dei due gemelli è uguale a  $76^\circ,50'$  (media di 3 angoli misurati, con 24 letture ciascuno) a luce bianca. I due individui di ogni geminato sono compenetrati in modo irregolare verso la parte centrale, non estinguendosi mai questa parte fra nicoli incrociati.

Al microscopio fu misurato inoltre  $\bar{1}03:[00\bar{1}] = 87^\circ,25'$  (media di 3 angoli) mentre dal calcolo si ha  $86^\circ,53'$ .

Sfaldatura (010).

Il piano degli assi ottici, normale a (010), forma con  $c$  verso  $-a$  un angolo di  $39^\circ$  circa (luce bianca). Coincidente il piano degli assi ottici con una sezione principale dei nicoli si vedono i due centri degli assi ottici con evidente dispersione rotatoria e fortissima. L'angolo degli assi ottici è molto grande e non potè essere misurato.

*Peso molecolare dell'etere metilico dell'acido tetrametilpirroilpirrolmonocarbonico.* La determinazione del peso molecolare di questo etere è stata fatta col metodo di Raoult, determinando il punto di congelamento di una soluzione benzolica della sostanza. Mi sono servito a questo scopo di una disposizione di apparecchio identica a quella descritta da Beckmann (1) e di un termometro di Baudin, diviso in cinquantésimi di grado; questo termometro permette però anche di valutare  $0^\circ,005$ . La quantità di benzolo adoperata oscil-

(1) Zeitschrift für Phys. Chem., II. 638.

lava intorno ai 15 gr.: la concentrazione è riferita a 100 parti in peso del solvente. Il benzolo è stato distillato sul sodio; bolliva costante a 80°,2 e si congelava a 4°,62. Ecco il risultato ottenuto :

concentrazione	abbassamento termom.	coefficiente di abbass.
I. 1,1515	0°,20	0,17368
II. 1,6794	0°,28	0,16672

da cui assumendo per coefficiente di abbassamento molecolare nelle soluzioni benzoliche il valore medio 49 si calcola :

	trovato	calcolato per $C_{15} H_{18} N_2 O_3$	
	I	II	
peso molecolare	282	293	274

Questi numeri dimostrano che in soluzione benzolica l'etere tetrametilpirroilpirrolmonocarbonico si comporta in modo normale (1). Io ho ottenuto risultati differenti nelle determinazioni delle temperature di congelamento delle soluzioni acetiche. L'acido acetico è stato preparato fondendo frazionatamente un prodotto proveniente dalla fabbrica di Kahlbaum e prendendo poi la parte meno fusibile; il suo punto di congelamento determinato ripetute volte è stato trovato fra 16°,54 e 16°,53.

Ecco i risultati ottenuti :

concentrazione	abbassamento termom.	coefficiente di abbass.
I. 0,5382	0°,12	0,2229
II. 0,8977	0°,18	0,2005
III. 1,6826	0°,31	0,1842
IV. 2,0860	0°,34	0,1629

le quali determinazioni, prendendo per coefficiente molècolare normale nelle soluzioni acetiche il valore 39, condurrebbero ai pesi molecolari seguenti :

I	II	III	IV
174	194	211	239

Queste cifre tenderebbero a dimostrare che l'etere metilico dell'acido tetrametilpirroilpirrolmonocarbonico dà in soluzioni acetiche

(1) Nella II esperienza la concentrazione della soluzione è già troppo forte in rispetto alla poca solubilità della sostanza nel benzolo a bassa temperatura.

coefficienti di abbassamento troppo grandi i quali però vanno diminuendo mano mano che la concentrazione aumenta. Ben lungi dal voler dar ragione alcuna di questo fatto, il quale si tradurrebbe in un aumento nella pressione osmotica secondo Van' t Hoff (1), mi limito anzi a dare queste cifre col massimo riserbo, e tostochè avrò preparata una nuova e sufficiente quantità dell'etere metilico, non mancherò di rivederne i coefficienti di abbassamento per una serie estesa di concentrazioni.

#### ACIDO DIMETILPIRROLMONOCARBONICO.

Se si disciolgono gr. 1 di acido tetrametilpirroilpirrolmonocarbonico in una soluzione di 4 gr. di potassa in 20 cc. di acqua e si fa bollire a ricadere, dopo circa 15 minuti di ebullizione il liquido comincia a colorarsi leggermente in rosso e si svolge una piccola quantità di dimetilpirrolo. Si sospende l'ebullizione prima che sia giunto questo termine e si precipita la soluzione con acido acetico. L'acido così ottenuto differisce dall'acido tetrametilpirroilpirrolmonocarbonico principalmente perchè:

a) si scioglie completamente a freddo in una piccola quantità di ammoniaca, mentre il sale ammonico dell'acido tetrametilpirroilpirrolmonocarbonico è poco solubile;

b) la soluzione ammoniacale ottenuta è stabile e non dà luogo, anche se viene mantenuta a 100°, a formazione di pirocolla:

c) è abbastanza solubile nell'acqua bollente.

La sostanza venne purificata sciogliendola in molto benzolo anidro ed agitando la soluzione mantenuta costantemente sopra i 40° con carbone animale per circa due ore fino a completo scoloramento, filtrando, distillando la maggior parte del solvente e precipitando la soluzione ancor calda con ligroina leggera. Si separa una polvere bianca, la quale venne di nuovo disciolta in benzolo e riprecipitata con ligroina. L'analisi di questa combinazione dette numeri che concordano con quelli richiesti dalla formula  $C_7 H_9 NO_3$ :

gr. 0,2270 di sostanza dettero gr. 0,5052 di  $CO_2$  e gr. 0,1399 di  $H_2 O$ .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_7 H_9 NO_3$
C	60,69	60,43
H	6,84	6,48

(1) Zeitschrift für Phys. Chem. I, 481.

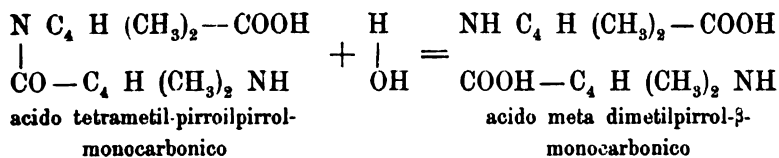
La nuova sostanza si presenta sotto forma di una polvere bianchissima la quale riscaldata in tubo chiuso si decompone costantemente a 137°. Nell'acqua a freddo è assai poco solubile, per riscaldamento si discioglie ma contemporaneamente perde anidride carbonica con effervescenza e si forma dimetilpirrolo; per raffreddamento la parte non decomposta si separa cristallina. Trattandone la soluzione ammoniacale neutra colle soluzioni metalliche si ottengono i sali corrispondenti:

con *acetato di piombo* precipitato bianco solubile in un eccesso del reattivo;

con *acetato di rame* precipitato verde cristallino;

con *cloruro ferrico* precipitato rosso scuro polverulento.

Se si bolle l'acido dimetilpirrolmonocarbonico con anidride acetica per qualche minuto e si scaccia poi il solvente, rimane un residuo che riscaldata ulteriormente fornisce grande quantità di tetrametilpirocolla. Se l'ebullizione dell'acido colla anidride ha luogo per lungo tempo (qualche ora) la quantità di tetrametilpirocolla che si forma è assai piccola e si ottiene invece soprattutto acetil-dimetilpirrolo fusibile a 122-123°. Il nuovo acido è isomero coll'acido meta-dimetilpirrolmonocarbonico di Knorr, dal quale differisce notevolmente nel punto di decomposizione (l'acido di Knorr fonde decomponendosi a 183°) (1). La sua formazione dell'acido tetrametilpirroilpirrolmonocarbonico è indicata dalla eguaglianza seguente :



Padova, Istituto Chimico, dicembre 1888.

(1) Liebig's Annalen 236, 318.

Sopra una sintesi diretta degli omologhi del pirrolo;  
di G. CIAMICIAN E C. U. ZANETTI.

Le ricerche (1) fatte ultimamente in questo Istituto sull'azione del joduro metilico sopra alcuni derivati del pirrolo, hanno dimostrato che gli idrogeni metinici del pirrolo vengono rimpiazzati assai facilmente dal metile. In seguito a questo fatto ci parve interessante e necessario rivedere un vecchio lavoro di Liubawin (2), il quale facendo agire il joduro etilico sul pirrolo in presenza di potassa, aveva ottenuto un composto di un punto d'ebollizione molto più elevato di quello dell'*n-etilpirrolo*, ma quasi della medesima composizione. Era quindi facile il supporre, che in questa reazione oltre al *n-etilpirrolo* si formasse un composto contenente l'etile legato ad uno degli atomi di carbonio del nucleo tetrolico. L'esperienza, di cui diamo qui una succinta descrizione dimostra la verità della nostra previsione ed indica una via molto semplice per ottenere dal pirrolo i suoi omologhi superiori.

Scaldando in un apparecchio a ricadere il composto potassico del pirrolo con un eccesso di joduro etilico (p. es. 30 gr. del primo e 66 gr. del secondo), la reazione si compie in circa 4 ore di ebollizione. Trattando indi il contenuto del pallone con acqua e distillando con vapore acqueo, si ottiene un olio, che liberato convenientemente dall'eccesso del joduro etilico e seccato sulla soda caustica fusa, passa in gran parte intorno ai 130-134°, mentre le ultime frazioni non distillano che dai 150° ai 200°. La parte più volatile è costituita dall'*n-etilpirrolo* già più volte descritto (3); la frazione che bolle sopra i 150° contiene invece principalmente un miscuglio di due corpi, che si separano facilmente per un prolungato riscaldamento colla potassa caustica fusa. Bollendo la fra-

(1) Vedi G. Ciamician e F. Anderlini, *Sull'azione del joduro di metile sopra alcuni derivati del pirrolo*. Rendiconti dei Lincei IV, (2 sem.) 165 e 198 e *Gazzetta Chimica* t. XVIII, 557.

(2) Berl. Ber. 1869, 99.

(3) Berl. Ber. 1878, 1810 e 1876, 935.

zione superiore con un eccesso di potassa polverizzata, a ricadere, per più ore, fino che questa rimane inattaccata, una parte del prodotto si combina colla potassa, mentre l'altra rimane inalterata. Distillando, passa quest'ultima e trattando il residuo solido con acqua, si libera dalla sua combinazione potassica un olio, che ha tutti i caratteri, d'un pirrolo superiore. Per ottenerlo, si distilla il liquido alcalino con vapore acqueo, si separa nel distillato l'olio dall'acqua, con etere, si secca il prodotto con la soda fusa e lo si sottopone alla rettificazione frazionata. Il liquido oleoso passa fra 150° e 180°, ma ha evidentemente il suo punto di ebollizione intorno ai 160°-165°.

La frazione 160-170° venne analizzata e dette numeri, che corrispondono alla formola:



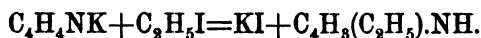
I. 0,2323 gr. di materia dettero 0,6443 gr. di  $CO_2$  e 0,2047 gr. di  $H_2O$ .  
 II. 0,1310 gr. di materia dettero 0,3638 gr. di  $CO_2$  e 0,1168 gr. di  $H_2O$ .

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_6H_9N$
	I.	II.	
C	75,64	75,73	75,79
H	9,79	9,83	9,47

Il prodotto ha dunque la composizione d'un etilpirrolo, il suo punto di ebollizione ed il suo modo di comportarsi con la potassa, dimostrano però che in esso l'etile non è al posto dell'idrogeno imminico. Si tratta dunque d'un *c-etilpirrolo*, forse identico a quello ottenuto da Dennstedt e Zimmermann per azione della paraldeide sul pirrolo in presenza di cloruro di zinco (1).

Esso si forma senza dubbio per la reazione:



L'olio inattaccabile dalla potassa, sopra accennato, ha anch'esso un punto di ebollizione quasi identico a quello, che può formare

(1) Berl. Ber. 1886, 2189.

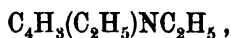
un composto potassico ed all'analisi dette numeri, che si avvicinano a quelli richiesti da un *dietilpirrolo* ( $C_8H_{13}N$ ).

0,2117 gr. di materia dettero 0,5992 gr. di  $CO_2$  e 0,2062 gr. di  $H_2O$ .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{13}N$
C	77,20	78,05
H	10,82	10,59

Questa frazione contiene perciò con grande probabilità un pirrolo terziario due volte etilato della formola:



che avrà un punto d'ebollizione quasi uguale a quello dei *c-etilpirroli*, similmente all'*n-etilpirrolo*, che bolle quasi alla stessa temperatura alla quale bolle il pirrolo.

Le esperienze accennate nella presente comunicazione preliminare verranno eseguite da uno di noi, sopra una grande quantità di materiale, per studiare con cura questa reazione, che mette più d'ogni altra, fin ora nota, in rilievo la strana mobilità degli idrogeni metinici del pirrolo, il quale fatto, in vero, non trova riscontro presso nessun altro composto organico.

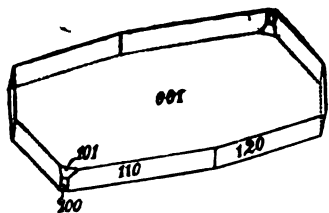
Il pirrolo agisce sui joduri dei radicali alcoolici in modo molto simile al suo compartamento coi cloruri dei radicali degli acidi organici e la principale differenza risiede nella formazione del composto bisostituito, che non avviene nelle reazioni con questi ultimi.

Padova, Istituto Chimico, gennajo 1889.

Sopra alcuni derivati nitrici dell' etere metilico  
dell'acido  $\alpha$ -carbopirrolico.

Nota del dott. FRANCESCO ANDERLINI

L'anno scorso ho avuto occasione di ottenere notevoli quantità di etere metilico, dell'acido  $\alpha$ -carbopirrolico, quale prodotto secondario dell'azione del joduro di metile sul suo sale sodico (1) ed ho creduto abbastanza interessante impiegare questo materiale, non tanto facile ad aversi in grande copia, per completare la storia chimica dell'acido carbopirrolico, che è l'acido fondamentale della serie del pirrolo.



Non essendo stata determinata finora la forma cristallina dell'etere metilico di quest'acido ho tentato di ottenerlo in cristalli misurabili; ciò che facilmente riesce lasciando svaporare lentamente la sua soluzione nell'etere petrolico.

I cristalli sono stati studiati cristallograficamente dal dott. G. B. Negri, che gentilmente mi comunicò quanto segue:

Sistema cristallino : monoclinico

$$a:b:c=1,36027:1:1,36788; \beta=79^{\circ}.42'$$

Forme osservate: (001) (110) (120) (100) (101)

Combinazioni osservate: (001) (110) (120)

(001) (110) (120) (100)

(001) (110) (120) (101) (100)

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	limiti	medie		
100:001	79°.09 — 80°.20'	79°.42	*	14
100:101	39. 34 — 39. 49	39. 43	*	4
100:110	52. 52 — 53. 31	53. 14	*	6
120:120	40. 35 — 41. 48	41. 08	40°.58'	6
110:120	15. 19 — 16. 17	15. 58	16. 17	7
110:001	83. 36 — 84. 25	83. 56	83. 51	5
120:001	85. 40 — 86. 39	86. 13	86. 25	6
110:101	62. 27 — 62. 52	62. 35	62. 35	4
120:101	—	—	74. 23	

(1) Vedi Ciamician e Anderlini, *Sull'azione del joduro di metile sopra alcuni derivati del pirrolo*, Rend. IV (2° sem.) 165 e 198.



I cristalli delle dimensioni talvolta di oltre due centimetri sono costantemente tabulari secondo (001), la quale si vede spesso arrotondata e a gradinate e soltanto in alcuni casi riflette buone immagini.

Le facce di (110), (120) sono sempre presenti, in alcuni cristalli quasi egualmente estese, in altri predominanti le une sulle altre. La (100) rinviasi sempre secondaria, stretta, allungata, ora secondo [100:001], ora secondo [100:010]; la (101) è poco estesa ed è la meno frequente delle forme osservate, e si è dovuto cristallizzare la sostanza più volte per averla adatta a buone misure, affine di calcolare le costanti cristallografiche al completo.

Sfaldatura perfetta e facilissima parallela a (100).

Sulla 001 nell'aria si scorge un apice d'iperbole, il piano degli assi ottici è parallelo a (010), quindi dispersione inclinata, birifrazione energica positiva,  $\rho < \nu$ . Nell'olio attraverso (001) si vedono tutti e due gli assi ottici, i quali formano un angolo di  $85^{\circ}.30'$  (luce rossa), media di due misure, con 24 letture ciascuna.

Fra l'etere metilico dell'acido  $\alpha$ -carbopirrolico, l'acido  $\alpha$ -carbopirrolico e l'etere metilico dell'acido pirrilgliossilico esistono alcune analogie morfotopiche, come risulta dal seguente specchietto:

<i>Etere metilico dell'acido <math>\alpha</math>-carbopirrolico</i>	<i>Acido <math>\alpha</math>-carbopirrolico [Brezina (1)]</i>	<i>Etere metilico dell'acido pirrilgliossilico (2) [La Valle.]</i>
---	---	--

Sistema cristallino:	monoclino	monoclino	monoclino
100:110	53°.14'	54°.06'	49°.14
100:101	39.43	—	37.20

zona [100;001] 100:001=79.42 001:101=80.50

Sfaldatura (100)	perfetta e facilissima	non osservata	perfetta e facilissima
Piano degli assi ottici (010)	(010)	(010)	(010)
Senso della dispersione $\rho < \nu$	$\rho < \nu$	$\rho > \nu$	$\rho > \nu$
Birifrazione	positiva	positiva	positiva

È noto che l'acido carbopirrolico non dà con l'acido nitrico i composti nitrici corrispondenti, ma che perdendo anidride carbonica si trasforma in due dinitropirrololi; l'unico acido nitrocarbopirrolico finora conosciuto è quello che Ciamician e Danesi (3) prepararono

(1) Monatshefte für Chemie 1880, 279.

(2) Gazz. chim. it. t. XV, 9.

(3) Acc. dei Lincei M. (3) XII (1881-82); Gazz. chim. it. t. XII-28; Berl. Ber. 15-1082.

dalla pirocolla. Io ho studiato perciò il comportamento dell'etere carbopirrolico coll'acido nitrico fumante sembrandomi probabile che il carbossimetile dovesse resistere maggiormente del carbossile libero all'azione dell'acido nitrico.

Di fatto l'esperienza confermò pienamente le mie supposizioni ed il prodotto della reazione da me studiato è un miscuglio di composti da cui ho potuto finora separare l'etere di un acido mononitrocarbopirrolico che è differente da quello ottenuto da Ciamician e Danesi.

L'operazione essendo alquanto delicata per l'azione distruttrice dell'acido nitrico credo utile esporre dettagliatamente la via da me seguita.

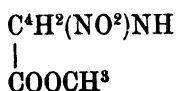
In 20 grammi di acido nitrico, dens. 1,50, raffreddato con ghiaccio, si introduce a piccole porzioni un grammo di etere metilico dell'acido  $\alpha$ -carbopirrolico, polverizzato.

Non è conveniente far reagire per ogni saggio più di un grammo di materia ed è assolutamente indispensabile di agitare il liquido immediatamente dopo ogni aggiunta di etere e di attendere che questo sia completamente disciolto, in modo che la tinta molto bruna, che si osserva in principio, sia in gran parte scomparsa.

Finita la reazione si versa subito la soluzione nitrica nell'acqua fredda evitando in tal modo un troppo lungo contatto dell'acido nitrico coi nuovi prodotti. Si ottiene così una soluzione rosso bruna, limpida, ma che diventa gialla in breve, senza formare deposito. Si neutralizza quasi tutto l'eccesso di acido prima con soda caustica, evitando però con cura il riscaldamento del liquido, ed infine lo si rende alcalino con carbonato sodico. La soluzione, che diventa bruna, viene estratta ripetutamente con etere fino ad esaurimento e la soluzione eterea viene a sua volta agitata a più riprese con una soluzione concentrata di carbonato sodico, fin che questa non si colora ulteriormente.

Distillando l'etere rimane un residuo giallo-chiaro, che si fa cristallizzare dall'acqua bollente e si scolora con nero animale. Pel raffreddamento si depositano piccoli aghetti perfettamente bianchi che fondono a 197°.

L'analisi diede numeri che conducono alla formula



0,1380 gr. di sostanza svolsero 18,8 c. c. di **nitrogeno misurato** a 8°.5 e 677,3<sup>mm</sup>.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per C <sup>8</sup> H <sup>4</sup> N <sup>2</sup> O <sup>4</sup>
N	16.65	16.47

Questo composto è quindi l'etere metilico di un acido mononitrocarbopirrolico.

Un tentativo di riduzione fatto allo scopo di ottenere un composto amidato diede, come del resto era da aspettarsi, risultati non soddisfacenti.

Per vedere se il composto ora descritto fosse l'etere metilico di un acido nitrocarbopirrolico diverso da quello ottenuto da Ciamician e Danesi, come lo faceva supporre il suo elevato punto di fusione, ho preparato l'acido libero.

L'etere venne per ciò sciolto nella potassa diluita e fatto bollire fino a completa saponificazione. Terminata la reazione (dopo circa un'ora) si neutralizzò la potassa con acido solforico, che fu aggiunto in lieve eccesso, e si agitò la soluzione con etere. Svaaporato questo, il residuo venne sciolto nell'acqua e fatto più volte cristallizzare da questo solvente. Il composto cristallizza in bellissimi aghi trasparenti leggermente colorati in giallo, di splendore serico.

Nel vuoto sull'acido solforico perdono acqua e diventano opachi. Il composto anidro fonde con decomposizione a 217°.

0.4946 gr. di sostanza perdettero 0,0504 gr. di H<sup>2</sup>O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per C <sup>8</sup> H <sup>4</sup> N <sup>2</sup> O <sup>4</sup> + H <sup>2</sup> O
H <sup>2</sup> O	10.19	20.34

Dall'analisi dell'acido anidro si ottennero i risultati seguenti: 0,1404 gr. di sostanza diedero 0.1980 gr. di CO<sup>2</sup> e 0.035 gr. H<sup>2</sup>O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per C <sup>8</sup> H <sup>4</sup> N <sup>2</sup> O <sup>4</sup>
C	38.46	38.46
H	2.77	2.57

L'acido mononitrocarbopirrolico è poco solubile nell'acqua fredda, solubile nella bollente, nell'alcool e nell'etere, insolubile invece nel benzolo anche caldo.

La sua soluzione acquosa dà le reazioni seguenti:  
col *nitrato d'argento*: precipitato gelatinoso gialliccio;

col *cloruro mercurico* : nessun precipitato;  
 col *cloruro ferrico* : precipitato bruno chiaro;  
 coll'*acetato di piombo basico* : precipitato giallo chiaro;  
 coll'*acetato neutro di piombo* : nessun precipitato;  
 coll'*acetato e solfato di rame* : id.  
 coi *sali di bario* : id.

La soluzione acquosa del sale ammonico dà :

col *nitrato d'argento* : precipitato giallo opaco;  
 col *cloruro mercurio* : id. id.

L'acido monontricoarborirrolico da me ottenuto è dunque diverso da quello d scritto da Ciamician e Danesi, che fonde a 144° — 146°, e la differenza dipende evidentemente dalla posizione del residuo nitrico, che per ragioni, che mi riservo di esporre in una mia prossima comunicazione, sarà probabilmente una delle posizioni  $\beta$ .

Rimando pure ad un'altra pubblicazione la descrizione dei prodotti che accompagnano l'etere ora descritto e che sono solubili nei carbonati alcalini

Padova, Istituto Chimico, gennaio 1889.

## Sulle ricerche chimico-legali delle macchie di sangue.

Nota dei dottori T. LEONE e A. DENARO

Occasionalmente ad alcune perizie medico-legali sopra macchie sospette di sangue abbiamo constatato un fatto che crediamo utile far conoscere a chi per avventura fosse chiamato a risolvere questioni sopra tale argomento.

In siffatte perizie, quando trattasi di macchie recenti, è noto come sia facile il constatare la presenza del sangue.

L'esame microscopico, da un lato, che vi riconosce la presenza ed in certi casi la natura degli elementi istologici, e l'esame chimico e fisico dall'altro che vi scopre l'ematina per mezzo dei cristalli del suo cloridrato, e l'emoglobina, per mezzo delle sue bande caratteristiche, possono provare con indiscutibile sicurezza la presenza del sangue nelle macchie.

Quando però trattasi di sangue non recente, di sangue già coa-

gulato e decomposto, di sangue il quale non cede più la sua materia colorante all'acqua, e quindi non si può più fare assegnamento nè sull'esame microscopico e spettroscopico, nè sulla facile preparazione dei cristalli di emina nella materia colorante sciolta nell'acqua (1), allora bisogna far tesoro di alcuni speciali caratteri della ematina, essendo che in questi casi la preparazione dei cristalli di emina riesce meno facile e la presenza del sangue ha bisogno di essere, se non altro, confermata dalle altre proprietà della ematina.

È noto che questa materia colorante, sciogliendosi nelle soluzioni alcaline la colora in verdiccio a strato sottile, in rosso a strato spesso. È noto inoltre che la ematina contiene del ferro.

Si trattano quindi le macchie sospette con una soluzione di idrato sodico o potassico. Se le macchie sono di sangue il liquido alcalino filtrato sarà verdiccio a strato sottile, rosso a strato spesso. Se le macchie sono di sangue il liquido alcalino filtrato, evaporato e calcinato dovrà lasciare nel residuo il ferro proveniente dalla ematina.

Constatato dunque il fatto che la materia colorante sciolta nella soluzione alcalina presenta l'accennato dicroismo e che essa inoltre contiene del ferro, si ha un serio indizio che le macchie in esame siano di sangue. Infatti sebbene esistano delle materie coloranti le quali presentino il dicroismo della ematina e sebbene esistano anche delle materie coloranti le quali contengano del ferro, pure non si conosce alcuna materia colorante la quale, come la ematina, presenti questo dicroismo, e che contemporaneamente contenga del ferro.

In ogni modo il constatare in casi siffatti la presenza del ferro ha la sua grande importanza; la presenza di ferro infatti nelle soluzioni sodiche o potassiche non può attribuirsi a ferro od a composti di ferro accidentali, ma deve riferirsi ai pochi composti organici che, come la ematina, contengono nella loro costituzione del ferro.

Ordinariamente però queste operazioni, come la evaporazione della soluzione alcalina e la calcinazione vanno fatte in capsule od in crogiuoli di porcellana; è quanto è prescritto nei trattati più

(1) Hoppe Seyler — Handbuch der Physiologisch und Pathologisch Chemische Analyse — Dritte Auflage, p, 401.

in uso di analisi zootchimica come quello di Hoppe Seyler ecc. E da noi, seguendo queste indicazioni si evaporava la soluzione alcalina e si calcinava il residuo nelle capsule di porcellana; se non che, avendo fatto una prova in bianco, avendo cioè evaporato un po' di soluzione alcalina in una capsuletta di porcellana, ed avendo calcinato il residuo, abbiamo constatato in questo residuo, con reazione sufficientemente apprezzabile, la presenza del ferro.

Abbiamo ripetuto la prova su altre capsule di porcellana e provenienti da diverse fabbriche, ed in tutte abbiamo osservato l'istesso fatto, nel residuo della evaporazione della soluzione alcalina e della calcinazione abbiamo constatato la presenza del ferro per mezzo del ferrocianuro e del solfocianuro potassico e con una reazione egualmente apprezzabile a quella che si osserva quando si mette ad evaporare ed a calcinare qualche goccia di sangue.

Restando così provato che in siffatte operazioni le capsule di porcellana cedono del ferro (1) ed in quantità talmente apprezzabile che essa possa riferirsi alla ematina, in considerazione dell'importanza che ha questo fatto (sia anche solo perchè esso potrebbe essere ritenuto erroneamente come una prova di conferma della presenza del sangue) non ci resta che raccomandare che nelle ricerche chimico-forensi sulle macchie di sangue si deve evitare il prescritto uso delle capsule di porcellana e si debba sostituire con quello delle capsule di argento.

Laboratorio Chimico Municipale di Palermo Febbraio, 1889.

---

### Sull'acido piroglutamico. Nota di F. ANDERLINI.

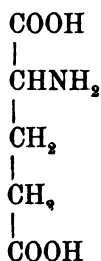
---

Haitinger (2) ha ottenuto l'acido piroglutamico scaldando l'acido glutamico a 180-190°, ma non lo ha descritto dettagliatamente. Uno studio più completo di questo acido poteva offrire interesse per le sue relazioni col pirrolo; Haitinger trovò che l'acido piro-

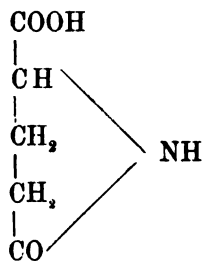
(1) La presenza del ferro non può attribuirsi che alla porcellana. Del resto o prove comparative su capsule di argento diedero per il ferro risultati negativi.

(2) Monatshefte für Chemie III, 228.

glutamico si trasforma in pirrolo distillando il suo sale di calcio. Da questa reazione e tenendo conto della sua composizione si deduce, che esso possa essere un derivato carbossilico di una ossi-pirrolidina:



Acido glutamico



Acido piroglutamico

Ho tentato in vari modi di stabilire con certezza la costituzione dell'acido piroglutamico e sebbene le mie esperienze non sieno state coronate da buon successo, pure pubblico i risultati ottenuti, perchè trattandosi di un corpo molto difficile ad ottenersi per la sua lunga e dispendiosa preparazione, ogni osservazione, anche modesta, può avere un certo valore.

Prima di procedere alle mie ricerche, ho voluto determinare ancora una volta la formula dell'acido piroglutamico, che Haitinger dedusse dall'analisi dell'acido libero, preparando ed analizzando il suo sale argentario.

Questo sale si prepara facilmente trattando la soluzione concentrata e neutra del sale ammonico con nitrato d'argento. Dopo qualche minuto si separa un precipitato cristallino, che si depura facendolo ripetutamente cristallizzare dall'acqua bollente.

I cristallini, che si ottengono, sono perfettamente bianchi, alla luce si colorano lentamente. È appena solubile nell'acqua fredda, solubile nell'alcool diluito e fonde fra 176-180°.

Una determinazione di argento, del sale seccato nel vuoto sull'acido solforico, diede i risultati seguenti:

0,2902 gr. di sostanza diedero 0,1330 gr. di Ag

In 100 parti:

trovato  
Ag 45.83

calcolato per  $\text{C}^5\text{H}^6\text{NO}^3\text{Ag}$   
45.76

Nel fare cristallizzare dall'acqua ripetutamente e lentamente l'acido piroglutamico, sono riuscito ad ottenere cristalli bene svilup-

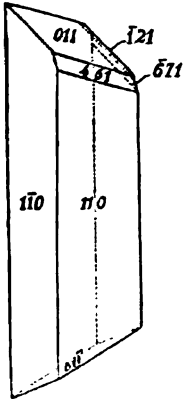
pati e misurabili, che fondono a 182-183° e che furono studiati cristallograficamente dal dott. G. B. Negri, il quale volle comunicarmi gentilmente quanto segue :

Sistema cristallino : monoclinico; emimorfo

$$a : b : c = 0.8239 : 1 : 0.5281 : \beta = 81^\circ 10'$$

Forme osservate : (110), (011) alle quali si accompagnano (451), ( $\bar{6}71$ ), ( $\bar{1}21$ ) secondarie, trovate in un solo cristallo.

Angoli	Misurati limiti	medie	Calcolati	n
	110 : $\bar{1}\bar{1}0$	78°,00' — 78°,38	78°,18'	* 9
	110 : 011	66, 15 — 66, 52	66, 34	* 5
	$\bar{1}\bar{1}0$ : 011	78, 49 — 79, 58	79, 15	* 6
	110 : 451		14, 58	15,25 1
	451 : 011		52, 20	51,09 1
	$\bar{6}71$ : $\bar{1}\bar{1}1$		12, 20	12,06 1
	$\bar{1}21$ : $\bar{1}\bar{1}0$		47, 50	46.54 1
	$\bar{1}21$ : 011		32, circa	32,21 1
	451 : $\bar{6}71$		90, ,	88,41 1



La (451) sta nella zona [ $\bar{1}\bar{1}0$  : 011]; le  $\bar{1}21, \bar{6}71$  stanno nella zona [ $\bar{1}\bar{1}0$  : 011].

I cristalli sono piccoli, incolori, trasparenti. Le facce di tutte le forme in generale sono poco perfette e riflettono sovente immagini multiple. In venti e più cristallini osservati alle quattro facce di (110) si associano sempre due facce soltanto di (011), non parallele, poste ad una estremità dell'asse di simmetria, sicchè i cristalli presentano un bell'esempio di evidente emimorfia. Anche la sfaldatura abbastanza perfetta secondo (001) e la direzione dei piani di massima estinzione su (001) e (110) confermano il sistema monoclinico; il piano di simmetria è quello bisecante l'angolo ottuso del prisma (110). In tre cristalli sfaldati si ebbe: 001 : 110 = 83°25' (media di 6 angoli misurati); dal calcolo si ha : 001 : 110 = 83°10'.

Sulle lamine rombiche (001) di sfaldatura i piani di massima estinzione vanno paralleli alle due diagonali, mentre sulle facce 110 e  $\bar{1}\bar{1}0$  i piani di massima estinzione sono simmetricamente disposti rispetto a 010, facendo, sulla 110, un piano di massima



estinzione un angolo di  $5^{\circ}, 30'$  (media di 3 misure, con 12 letture ciascuna a luce bianca) con lo spigolo  $[110 : \bar{1}\bar{1}0]$  nell'angolo fra questo spigolo e  $[001 : 110]$ .

Stante la poca quantità di cristalli avuti a mia disposizione, non mi fu possibile istituire altre osservazioni ottiche sicure, nè riconfermare dal lato fisico l'emimorfia geometrica anzidetta.

Per dimostrare la costituzione dell'acido piroglutamico ho tentato di ridurlo col sodio ed alcool amilico e coll'acido jodidrico e fosforo, sebbene in entrambe le reazioni si formino piccole quantità di un prodotto alcalino di un odore, che ricorda molto quello della *pirrolidina*, pure non ho potuto stabilirne con certezza l'identità. Nella riduzione coll'acido jodidrico e fosforo si formano inoltre ammoniaca ed acido butirrico. Nè più fortunati furono i miei tentativi facendo agire sull'acido piroglutamico il pentacloruro di fosforo, l'acido cloridrico ed il joduro di metile.

Sebbene le reazioni suaccennate non mi abbiano dato risultati tali che servano di appoggio alla costituzione dell'acido scoperto dall'Haitinger, pure credo che la formola sopraesposta ne rappresenti la costituzione.

Padova, Istituto Chimico, gennaio 1889

---

**Sull'azione del joduro di metile  
sopra il metilpirrolo terziario (n-metilpirrolo).**

**Nota di G. CIAMICIAN e F. ANDERLINI**

---

Nelle nostre ricerche sull'azione del joduro di metile sopra alcuni derivati del pirrolo, pubblicate l'anno scorso (1), abbiamo dimostrato, che in queste reazioni si formano i derivati metilati di una piridina biidrogenata secondaria ed abbiamo espresso la supposizione, che queste sostanze fossero i prodotti di ulteriore trasformazione di pirroli metilati, provenienti dalla diretta azione del joduro metilico sul composto impiegato nella reazione.

(1) *Gazz. chim.* 18, 557.

Noi abbiamo ottenuto dall'acido carbopirrolico, che in questo caso si comporta come pirrolo libero, una tetrametil-diidropiridina e dal n-metilpirrolo una base, che abbiamo creduto essere la pentametil-diidropiridina corrispondente. In questa ultima reazione abbiamo però potuto notare, che, oltre alla base piridica biidrogenata, si formano pure i derivati pirrolici, che secondo le nostre vedute, danno poi origine ai prodotti alcalini. Fu perciò colla speranza di potere ottenere il pentametilpirrolo, che noi abbiamo ripreso le ricerche indicate nel titolo di questa Nota e sebbene esse non ci abbiano dato il risultato desiderato, pure, come si vedrà da quanto segue, servono a dimostrare che il concetto fondamentale, che ci eravamo formati sull'andamento di queste reazioni, è perfettamente esatto.

Prima di tutto vogliamo fare osservare, che la supposizione che il pirrolo potesse dare coi joduri alcoolici direttamente i pirroli superiori, venne confermata ultimamente dai risultati delle esperienze di Ciamician e Zanetti (1), i quali ottennero per azione del joduro etilico sul composto potassico del pirrolo, oltre all'etilpirrolo terziario, un'etilpirrolo secondario (c-etilpirrolo) ed un dietilpirrolo terziario (n-c-dietilpirrolo). Questi fatti stanno in perfetta armonia con i risultati dei nostri studi.

Passando alla descrizione di questi, diremo subito che contrariamente a quello che ci era sembrato l'anno scorso, in seguito ad alcune esperienze preliminari, fatte su piccole quantità di prodotto. Il rapporto fra le quantità di pirroli superiori e di sostanze alcaline, che si formano nell'azione del joduro metilico sull'n-metilpirrolo, non varia notevolmente colla temperatura; si può dire che scaldando a 140° si ottiene un rendimento complessivo, di basi e di pirroli superiori, migliore di quello che si ha a 120° e da ciò si comprende facilmente l'apprezzamento parzialmente erroneo dell'anno scorso.

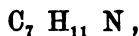
Si riscaldano dunque 3 gr. di metilpirrolo per volta sciolti in 5 gr. d'alcool metilico, con 7 gr. di joduro di metile in presenza di 3 gr. di carbonato potassico secco, in tubi chiusi a 140° per circa 10 ore. Nella reazione si forma anidride carbonica, che sfugge nell'aprire i tubi ed il contenuto di questi è formato da un liquido

(1) Rendiconto della R. Accad. dei Lincei V (1° semestre), pag. 14.

nerastro, in cui restano indisciolti i cristalli di joduro potassico formatosi col riscaldamento. Tutto il prodotto, reso lievemente acido con acido cloridrico, venne distillato frazionatamente con vapore acqueo. Separato l'alcool metilico ed il joduro di metile rimasto in eccesso, si raccolgono separatamente i prodotti non alcalini, che passano assieme al vapore acqueo. Questi, estratti con etere e seccati sulla soda fusa di recente, bollono fra 130° e 180°. Essi hanno le proprietà dei pirroli superiori e contengono gli omologhi dell'*n*-metilpirrolo.

La quantità di prodotto ottenuta non era però sufficiente per separare i singoli individui chimici, contenuti in questo miscuglio certamente molto complesso; del resto crediamo, che non valga la pena in questo caso di sacrificare notevoli quantità di metilpirrolo per studiare dettagliatamente una reazione, di cui già si conosce l'andamento generale.

Noi ci siamo limitati perciò ad analizzare la frazione 150°-165°, che ci è sembrata relativamente la più abbondante, ed abbiamo ottenuto numeri, che coincidono soddisfacentemente con quelli richiesti dalla formola:



che è quella d'un *trimetilpirrolo*.

0,1288 gr. di materia dettero 0,3628 gr. di CO, e 0,1198 gr. di H<sub>2</sub>O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N
C	76,82	77,06
H	10,33	11,10

In questa frazione saranno perciò contenuti uno o più isomeri della formola sopraindicata, i quali per la loro origine sono da considerarsi come *n*-metil-*c*-dimetilpirroli.

Dalla parte non alcalina del prodotto non abbiamo ottenuto, come si vede, che pirroli trimetilati e la ragione per cui gli omologhi più elevati non si riscontrano in questa parte del prodotto della reazione, dipende probabilmente dal fatto, che i pirroli terziari superiori vengono trattiene dagli acidi e si trovano perciò, purtroppo, assieme alle basi fra le sostanze, che si ottengono di-

stillando con potassa il liquido rimasto in dietro nella operazione descritta più sopra.

Trattando il residuo della distillazione con vapore acqueo già menzionato, con un eccesso di potassa caustica e distillando nuovamente in una corrente di vapore acqueo, il liquido oleoso, che si separa dalla soluzione resa alcalina, passa facilmente assieme al vapore acqueo e si condensa in un liquido poco solubile nell'acqua e più leggero di questa. Il distillato venne saturato con acido cloridrico e svaporato a secchezza ed il residuo riscaldato con acido cloridrico concentrato, in tubi chiusi a 130° per resinificare possibilmente i pirroli contenuti nel prodotto. Distillando con potassa si ottenne un olio, che venne estratto con etere, seccato sulla potassa fusa ed infine bollito con barite anidra. Passa fra 185°-205° e solamente piccole porzioni del liquido distillano a temperature ancora più elevate.

Il prodotto così ottenuto è molto alterabile all'aria, assorbe ossigeno e si trasforma lentamente in una materia bruna e resinosa. Questo processo di ossidazione avviene ancora più facilmente a caldo, per cui, distillando la base a pressione ordinaria nei soliti apparecchi, rimane indietro nel palloncino sempre un notevole residuo di materia resinificata. Per evitare questo inconveniente abbiamo distillato la frazione principale a pressione ridotta. A circa 24 mm. di pressione distilla a 90°-95° un olio giallo, poco solubile nell'acqua, solubilissimo negli acidi, che all'aria diventa facilmente bruno per assorbimento d'ossigeno.

L'analisi della base libera non ci ha dato buoni risultati e ciò in parte in causa della facilità con cui assorbe ossigeno ed in parte anche perchè non ci è stato possibile di ottenere, per mezzo della distillazione frazionata, perfettamente puro l'alcaloide, che abbiamo analizzato.

Migliori risultati ci diede invece il cloroaurato. La soluzione cloridrica della base distillata nel vuoto, non precipita col cloruro di platino, col cloruro d'oro si ottiene invece subito un precipitato, che alle volte si separa allo stato oleoso, ma che si solidifica immediatamente. Il precipitato venne filtrato e fatto cristallizzare dall'acido cloridrico diluitissimo, in cui non è molto solubile; fonde da principio e poi va lentamente sciogliendosi nel liquido acquoso bollente; per raffreddamento, la soluzione si intorbida e dopo qualche

tempo si separano aghetti ramificati o pagliette, di colore giallo, che al microscopio hanno un aspetto simile a quello del cloroaurato della diidroparvolina da noi descritta l'anno scorso. Non ci è stato possibile però d'ottenere questo sale in cristalli misurabili. Il cloroaurato così ottenuto fonde a 100-101° e seccato nel vuoto, dette all'analisi numeri corrispondenti alla formola:

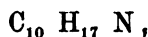


I. 0,2461 gr. di materia dettero 0,2218 gr. di CO<sub>2</sub> e 0,0858 gr. di H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1970 gr.       "       "       "       0,0790 gr. di oro.

In 100 parti:

		trovato	calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> NAuCl <sub>4</sub>
	I	II	
C	24,27	—	24,48
H	3,87	—	3,67
Au	—	40,10	40,02

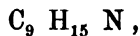
Questo cloroaurato è identico a quello da noi ottenuto l'anno scorso nel nostro saggio preliminare sull'azione del joduro di metile sull'*n*-metilpirrolo, e corrispondente ad una base della formola:



che noi crediamo costituisca in gran parte la frazione del prodotto, che bolle a 90-95° a pressione ridotta.

Le acque madri, da cui si ottenne il cloroaurato ora descritto, danno per ulteriore trattamento con cloruro d'oro un precipitato in parte oleoso, che non abbiamo studiato più oltre.

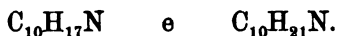
La base C<sub>10</sub> H<sub>17</sub> N si distingue, come si vede, da quella ottenuta per azione del joduro di metile sul carbopirrolato sodico



per un metile di più. Noi crediamo perciò di non andare errati ammettendo, che l'alcaloide proveniente dall'*n*-metilpirrolo sia una *n*-metil-diidroparvolina ossia una *pentametildiidropiridina*.

Il risultato felice da noi ottenuto l'anno scorso nella riduzione della diidroparvolina col metodo di Ladenburg ci indusse a tentare la riduzione della base metilata con sodio ed alcool, ma abbiamo dovuto persuaderci, che questa resiste assai all'azione dell'idrogeno nascente massime impiegando l'alcool ordinario. Coll'alcool amilico e sodio abbiamo avuto un risultato migliore senza però potere

ridurre completamente l'alcaloide. Il prodotto di riduzione contiene ancora, in notevole quantità, la base primitiva, si colora perciò all'aria e non ha un punto di ebollizione bene definito. Distilla fra 160°-175° in modo da non permettere nessun apprezzamento intorno al punto di ebollizione del nuovo alcaloide piperidinico. Noi abbiamo tuttavia analizzato la parte che distilla in principio, ottenendo, come era da aspettarsi, numeri, che stanno fra quelli richiesti dalle due formole:

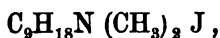


0,0928 gr. di sostanza dettero 0,2670 gr. di CO<sub>2</sub> e 0,1074 gr. di H<sub>2</sub> O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per	
		C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N	e C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N
C	78,47	79,47	77,42
H	12,86	11,26	12,55

Trasformando la base ridotta nel derivato ammonico per mezzo del ioduro di metile, abbiamo ottenuto un prodotto che fonde a 260° che conteneva perciò senza dubbio il composto, descritto l'anno scorso, della formola:



ma che non ci fu possibile di purificare completamente.

Padova, Febbraio 1889.

## Sull'azione dell'anidride acetica sull'acido $\alpha$ -indolcarbonico

### Nota II di CARLO ZATTI.

Nella mia precedente comunicazione su questo argomento (1) ho descritto l'azione dell'anidride acetica sull'acido  $\alpha$  indolcarbonico riservandomi di determinare con ulteriori ricerche, quale fosse la posizione occupata dall'acetile nell'acetilindolo fusibile a 188°-190° da me in tal modo ottenuto.

Dovendo a questo scopo prepararmi nuove quantità di prodotto,

(1) *Gazz. chim.* 18. 406.

m'accorsi, che nell'azione dell'anidride acetica sull'acido  $\alpha$ -indolcarbonico, non si forma soltanto il composto da me descritto l'anno scorso, ma che si ottiene altresì un'altra sostanza, che, come si vedrà, ha la composizione di un diacetilindolo ed il comportamento di un n-acetil-c-acetilindolo. Voglio subito far notare che anche Baeyer (1), facendo agire l'anidride acetica sull'indolo a 180°-200°, ottenne, oltre all'acetilindolo fusibile a 182°-183°, un composto, che fonde a 146° del quale non è nota la composizione.

L'anidride acetica venne fatta agire sull'acido  $\alpha$ -indolcarbonico nel modo già descritto l'anno scorso, solamente per evitare di avere poi nel liquido acquoso una grande quantità di acido acetico, trattando con acqua il contenuto dei tubi, ho preferito questa volta di distillare nel vuoto il prodotto della reazione, per liberarlo dall'eccesso di anidride acetica.

Il residuo di questa distillazione venne bollito parecchie volte con acqua in un apparecchio a ricadere, fino ad esaurirlo completamente. Neutralizzando il liquido con carbonato sodico si separa, mista a sostanza resinosa, una sostanza cristallina, che si raccoglie al fondo del recipiente e che si separa per filtrazione del liquido. Questo estratto con etere dà l'acetilindolo fusibile a 187°-190°, da me già descritto l'anno scorso.

La parte del prodotto meno solubile nell'acqua e che si separa dalla soluzione del prodotto grezzo, nella neutralizzazione con carbonato sodico, venne purificata separatamente, mediante una serie di cristallizzazioni dal benzolo bollente. In questo modo si ottengono, lasciando raffreddare le soluzioni benzeniche diluite, piccole quantità di aghetti incolori dell'acetilindolo fusibile a 187°-190°, ma la maggior parte della sostanza resta disciolta, essendo più solubile nel benzolo. Per ottenerla conviene concentrare ulteriormente la soluzione e precipitarla con etere petrolico. In questo modo, ripetendo più volte l'operazione, sono riuscito ad ottenere puro un composto, che differisce dall'acetilindolo già descritto, non solo per la sua maggiore solubilità nel benzolo, ma anche per il suo punto di fusione più basso. Il nuovo composto purificato completamente per sublimazione fra due vetri d'orologio, fonde a 147°-150°.

L'analisi diede numeri, che concordano con quelli richiesti da un *diacetilindolo*  $C_{12}H_{11}NO_2$ .

(1) Berl. Ber. 12, 1314.

I. 0,1166 gr. di sostanza, depurata per sublimazione, diedero 0,3076 gr. di  $\text{CO}_2$  e 0,0614 gr. di  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1064 gr. di sostanza, depurata per sublimazione diedero 0,2797 gr. di  $\text{CO}_2$  e 0,0556 gr. di  $\text{H}_2\text{O}$ .

	trovato		calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$
	I.	II.	
C	7,186	71,69	71,64
H	5,83	5,81	5,47

Ho già accennato più sopra, che Baeyer ottenne per azione dell'anidride acetica sull'indolo, oltre all'acetilindolo fusibile a  $182^\circ$ - $183^\circ$ , anche un composto più solubile nel benzolo, che fonde a  $146^\circ$ . Ora si nota, che come l'acetilindolo da me descritto non differisce che di pochi gradi nel suo punto di fusione da quello di Baeyer, anche il secondo prodotto, che egli non ha analizzato, ha un punto di fusione poco diverso dal mio. Io credo perciò, che non sia improbabile, che la sostanza fusibile a  $146^\circ$  sia anch'essa un diacetilindolo.

Il diacetilindolo ottenuto nel modo descritto, è un composto di reazione neutra, poco solubile nell'acqua anche bollente, solubilissimo nel benzolo bollente, quasi insolubile a freddo, e che si separa e dall'uno e dall'altro solvente in squamette. Sublima facilmente in aghetti, senza decomposizione.

La costituzione del diacetilindolo da me ottenuto si svela facilmente per il suo comportamento con gli idrati ed i carbonati alcalini.

Bollendolo con una soluzione acquosa di potassa o di carbonato sodico si ottiene l'acetilindolo che fonde a  $187^\circ$ - $190^\circ$ .

Questo fatto dimostra, che uno dei due acetili deve essere attaccato all'azoto imminico dell'indolo, perchè è molto inverosimile che un acetile chetonico venga eliminato già per azione dei carbonati alcalini. Inoltre va notato, che il punto di fusione del diacetilindolo da me ottenuto, è notevolmente più basso di quello dell'acetilindolo in cui esso si trasforma per azione delle basi, ciò che del pari sarebbe poco conforme all'ipotesi, che entrambi gli acetili fossero uniti al carbonio tetrolico dell'indolo.

0,1 gr. di acetilindolo venne bollito per un paio d'ore in un apparecchio a ricadere con una soluzione di potassa. Il composto si scioglie completamente nel liquido e rimane in soluzione anche dopo il raffreddamento. Il liquido non assume però nè colore nè odore speciale.



Questa soluzione allungata con circa due volte il suo volume di acqua venne esaurita con etere. Il residuo venne depurato dal benzolo e precipitato dalla soluzione, alquanto concentrata, con etere petrolico. Si separa una sostanza bianca cristallina, che fonde a 188°-190°.

0,3 gr. di diacetilindolo venne bollito per quattro ore, a ricadere, con una soluzione concentrata di carbonato sodico; il prodotto estratto con etere e cristallizzato dal benzolo, dà una sostanza, che ha il punto di fusione e tutti i caratteri del monoacetilindolo fusibile a 188°-190°.

Una determinazione della quantità di azoto contenuta in questa sostanza ha dato il seguente risultato:

0,1145 gr. di sostanza diedero 8,6 c. c. d'azoto misurato a 8°5 ed alla pressione di mm. 763,5.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO
N	9,07	8,8

Da queste esperienze risulta quindi, che il diacetilindolo fusibile a 147°-150° è da rappresentarsi con la formula:



in cui resta ancora a stabilirsi la posizione dell'acetile legato ad uno degli atomi di carbonio nel nucleo tetrolico dell'indolo, la quale posizione è poi quella stessa, che occupa l'acetile nell'acetilindolo fusibile a 187°-190°.

La quantità di n-c-diacetilindolo, che si ottiene nella reazione ora descritta, dipende naturalmente dal modo di operare, perchè se si bolle troppo a lungo la soluzione greggia con carbonato sodico, una parte del diacetilindolo si trasforma nel derivato monoacetilico.

Questa è senza dubbio la ragione perchè nelle mie esperienze dell'anno scorso io non mi sono accorto della presenza del diacetilindolo.

Per ultimo è da notare che il rendimento dei due acetilindoli è assai meschino, la maggior parte dell'acido  $\alpha$ -indolcarbonico viene trasformato in una materia amorfa, da cui si possono ottenere, per distillazione, notevoli quantità dell'imminanidride dell'acido  $\alpha$ -indolcarbonico (1)

(1) Vedi Ciamician e Zatti, *Sugli acidi carbossilici dell'indolo*. Gazz. Chimica 18, 386.

AZIONE DELLA POTASSA FONDENTE SULL'ACETILINDOLO

Per determinare la posizione dell'acetile nell'acetilindolo da me ottenuto, ho tentato ossidarlo colla potassa fondente, per trasformarlo in uno dei due acidi indolcarbonici scoperti recentemente (1).

La fusione venne eseguita nello stesso modo come nella preparazione degli acidi indolcarbonici, 1 parte di acetilindolo venne fusa in un crogiuolo d'argento, coperto da vetro d'orologio con 20 parti di potassa. La massa lentamente riscaldata viene mantenuta in fusione fino alla scomparsa della parte oleosa. Poco acetilindolo sfugge alla reazione e sublima sulle pareti del vetro. La massa fusa omogenea, venne sciolta, dopo completo raffreddamento, nell'acqua, la soluzione acidificata con acido solforico diluito ed esaurita con etere. Il residuo, che è quasi insolubile nel benzolo, venne sciolto nell'etere acetico, scolorato con nero animale, ricristallizzato e precipitato dalla soluzione concentrata, con etere petrolico.

Si separa una sostanza bianca e cristallina, che fonde in tubetto chiuso a  $214^{\circ}$  con abbondante sviluppo di gas.

L'acido così ottenuto ha, come si vede, il punto di fusione dell'acido  $\beta$ -indolcarbonico a cui corrisponde in tutte le sue proprietà

La comparazione con un campione di acido  $\beta$ -indolcarbonico, ottenuto l'anno scorso per ossidazione dello scatolo, dimostrò in modo evidente l'identità dell'acido proveniente dall'acetilindolo fusibile a  $187^{\circ}$ - $190^{\circ}$  con l'acido  $\beta$ -indolcarbonico.

Dalle esperienze menzionate in questa nota risulta dunque, che l'acido  $\alpha$ -indolcarbonico si trasforma per azione dell'anidride acetica a  $220^{\circ}$ - $230^{\circ}$  nei due composti:

il  $\beta$ -acetilindolo ed il  $\beta$ -*n*-diacetilindolo.

Probabilmente queste sostanze saranno entrambe prodotti di scissione dei due acidi carbonici corrispondenti, che si formeranno in principio, per azione dell'anidride acetica sull'acido  $\alpha$ -indolcarbonico.

Resterebbe per ultimo a decidere se il  $\beta$ -acetilindolo da me scoperto è identico a quello ottenuto da Baeyer per azione diretta

(1) Idem pag. 392.

dell'anidride acetica sull'indolo. Nella mia prima nota in questo argomento io ho lasciata aperta tale questione, ora mi sembra che si possa asserire, con una certa probabilità, che l'acetilindolo di Baeyer sia diverso dal mio e contenga il residuo acetilico in posizione  $\alpha$ . A questa conclusione sono arrivato col seguente ragionamento. L'acetilindolo di Baeyer ha un punto di fusione inferiore solamente di circa  $7^\circ$  di quello del  $\beta$ -acetilindolo, a cui corrisponde in quasi tutte le sue proprietà. Ha circa la stessa solubilità nell'acqua e nel benzolo ed è come questo sublimabile senza decomposizione; solamente invece di sublimare in squamette, sublima, secondo Baeyer, in piramidi schiacciate. Queste piccole differenze nelle proprietà dei due composti, escludono quasi del tutto la possibilità, che l'acetilcomposto di Baeyer sia un vero derivato acetilico, piuttosto che un derivato chetonico.

Ora tenendo conto della grande analogia che esiste fra l'indolo ed il pirrolo in genere e specialmente del comportamento di questo con l'anidride acetica, apparisce assai poco probabile che per l'azione diretta di questo reattivo sull'indolo, l'acetile vada a rimpiazzare un idrogeno in posizione  $\beta$ .

Concludendo si può quindi dire, che molto probabilmente il composto ottenuto da Baeyer, fusibile a  $182^\circ$ - $183^\circ$ , è l' $\alpha$ -acetilindolo.

Per rendere più chiara la comparazione dei due composti in questione, li riunisco con le loro proprietà principali, nel seguente specchio:

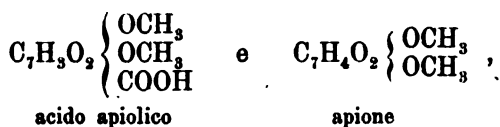
	punto di fusione	
$\alpha$ -acetilindolo (?)	$182^\circ$ - $183^\circ$	Sublima in piramidi schiacciate.
$\beta$ -acetilindolo	$187^\circ$ - $190^\circ$	Sublima in squamette.
$\alpha$ -n-diacetilindolo (?)	$146^\circ$	Composto ottenuto da Baeyer, ma non analizzato.
$\beta$ -n-diacetilindolo	$147^\circ$ - $150^\circ$	Dà per ebollizione coi carbonati alcalini il $\beta$ -acetilindolo.

Padova, febbrajo 1889. Istituto Chimico.

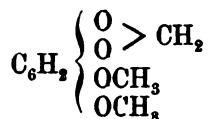
## Ricerche sull'apiolo (1).

Nota di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

Nella nostra ultima comunicazione su questo argomento (2) abbiamo dimostrato, che l'acido apiolico e l'apione devono avere le seguenti formole:



ed abbiamo fatto notare inoltre, che queste due sostanze sono probabilmente derivati di un fenolo tetratomico, di cui l'apione potrebbe essere l'etere dimetilmetilenico:



Le esperienze da noi ultimamente istituite, di cui non diamo per ora che un breve sunto, furono perciò indirizzate alla ricerca di questo fenolo tetratomico, che forma probabilmente il nucleo fondamentale dell'apiolo. Come si vedrà da quanto segue, abbiamo ragione di sperare di non essere molto lontani dalla meta, che ci siamo posti ed abbiamo pure motivo di credere di non esserci ingannati in nessuna delle nostre previsioni.

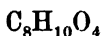
Per ottenere il fenolo fondamentale dell'apione, abbiamo saponificato con potassa alcoolica, riscaldando in tubi chiusi, l'acido apiolico, il quale in queste condizioni perde acido carbonico e si comporta come apione libero. A questo scopo si riscaldano 2 gr. di acido con 6 gr. di potassa e 10 cc. d'alcool assoluto per 4-6 ore a 130°. Dopo il riscaldamento il contenuto dei tubi è formato da un liquido colorato in bruno, nel quale sono sospesi cristalli aghiformi. Svaporando tutto il prodotto a b. m., per eliminare l'al-

(1) Le esperienze descritte in questa Nota furono eseguite nel R. Istituto chimico di Roma.

(2) Gazz. chim. 18, 402.

cool, riprendendo con acqua il residuo ed acidificando con acido solforico la soluzione acquosa, si produce in questa un intorbida-mento, che si discioglie prontamente per agitazione con etere. Lo estratto etereo dà per svaporamento un liquido bruno e sirapposo, che cristallizza molto difficilmente. Per purificare il nuovo prodotto, in esso contenuto, lo si distilla in un bagno metallico e si ottiene un liquido poco colorato, che ha l'odore marcatissimo dei fenoli aromatici e che si solidifica già nel tubo del refrigerante. In fine della distillazione avviene sempre una lieve decomposizione. Il nuovo composto purificato ulteriormente mediante alcune distillazioni, fonde a 105-106° e bolle costantemente a 298°.

Le analisi conducono a numeri corrispondenti alla formola :

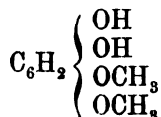


	trovato		calcolato per $C_8H_{10}O_4$
C	56,74	56,57	56,47 p.cto.
H	6,20	5,98	5,88 " "

Il nuovo composto è solubile nell'alcool, nell'etere, nel benzolo e nell'acqua bollente. Esso ha tutte le proprietà di un fenolo e si scioglie nella potassa producendo una soluzione, che in principio ha un colore violetto sporco, il quale finisce col diventare rosso bruno; questi cambiamenti di colore sono prodotti da assorbimento di ossigeno. Dalla soluzione potassica concentrata si separano aghetti colorati in bruno di splendore metallico di un composto potassico. Anche la soluzione del fenolo nei carbonati alcalini, muta di colore per azione dell'aria e passa dal violetto al rosso-bruno.

Il cloruro ferrico produce nella soluzione acquosa del nuovo fenolo una colorazione violetta-oscuro, che diviene poi bruna-nerastia.

Non abbiamo ancora stabilito con certezza la costituzione di questo fenolo ottenuto dall'acido apiolico, ma da quanto segue, sembra che esso contenga ancora inalterati i due ossimetili, che esistono nell'acido apiolico. La sua formola potrebbe essere quindi :



Determinando il numero degli ossimetili in esso contenuti, col

bellissimo metodo di S. Zeisel, si hanno appunto numeri, che corrispondono a due ossimetili:

trovato.	calcolato per $C_8H_{10}O_4$
2 $CH_3O$ 36,15	36,47 p.cto.

Noi abbiamo pure già ottenuto il suo composto acetilico, che fonde a  $143^\circ$ , e non mancheremo di tentare di introdurvi due metili per passare al composto tetrametilico. Se l'etere fenico, ora descritto, ha realmente la costituzione sopra indicata, sarà forse possibile di trasformarlo in apione per azione del sodio e joduro di metilene.

Per ultimo vogliamo accennare, che si può ottenere l'istesso composto, dal punto di fusione  $105-106^\circ$ , anche riscaldando l'isapiolo con potassa alcoolica in tubi chiusi. Si forma una massa densa e catramosa, da cui si può separare l'etere fenico, ora descritto, in piccola quantità. Non sembra però che questo metodo sia adatto per la preparazione del nuovo prodotto.

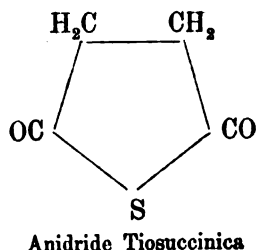
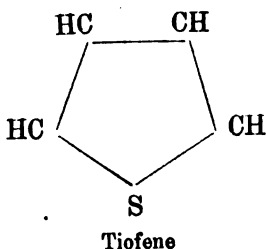
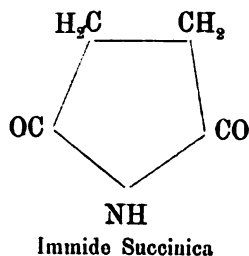
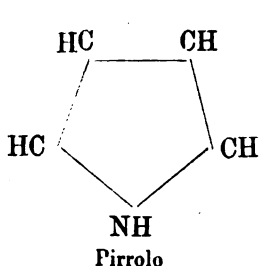
Chiuderemo la presente Nota preliminare dicendo, che ultimamente ci è stato possibile di ottenere l'aldeide apiolica anche per ossidazione dell'isapiolo in soluzione alcalina col permanganato potassico. La separazione si fa trattando l'estratto etereo direttamente con bisolfito sodico. In questo modo siamo giunti in possesso di una notevole quantità di aldeide apiolica, da cui abbiamo preparato col metodo di Perkin l'*acido apionacrilico* o *apiacrilico*, che forma piccoli aghetti fusibili a circa  $196^\circ$  e che ci riserviamo di descrivere dettagliatamente quanto prima.

### Sull'anidride tiosuccinica.

Nota di CARLO UMBERTO ZANETTI.

Lo studio di questa sostanza ebbe principalmente lo scopo di vedere se l'anidride tiosuccinica potesse considerarsi realmente come il chivone secondario del tiofene in analogia coll'immide

succinica, che deve essere riguardata come il chinone secondario del pirrolo:



Inoltre mi è sembrato interessante di studiare in genere il comportamento chimico dell'anidride tiosuccinica, essendo poco note fino ad ora le sue proprietà.

Dirò subito che le prove fatte secondo il primo punto di vista dettero risultati negativi, e non mi è stato possibile di trasformare l'anidride tiosuccinica nè in anidride tiomaleica nè in tiofene.

L'anidride tiosuccinica, che io ho preparato dal succinilfenolo, seguendo il metodo indicato da Weselsky (1), si bromura abbastanza facilmente, e, riscaldata con bromo a 108-110° in tubo chiuso per parecchie ore, dà una sostanza, la quale distilla sotto forma di olio denso bruno-verdastro, che dopo molto tempo si rapprende in una massa cristallina. Questo corpo formerà oggetto di ulteriori ricerche.

(1) Berl. Ber. 2, p. 519-520.

## AZIONE DELLA FENILIDRAZINA SULL'ANIDRIDE TIOSUCCINICA.

Mentre è ben noto il comportamento dell'anidride succinica con le ammine primarie, non è stata finora studiata l'azione di queste sull'anidride solfosuccinica.

Io ho fatto le esperienze in proposito con l'anilina e la fenilidrazina ed ho ottenuto in entrambi i casi i derivati dell'acido succinico con due molecole di base, indipendentemente dalla quantità di questa impiegata nella reazione.

L'anilide succinica è stata ottenuta già da Laurent e Gerhardt, mentre non era nota fino ad ora la succinil-di-fenilidrazina, per questa ragione dò una dettagliata descrizione delle mie esperienze.

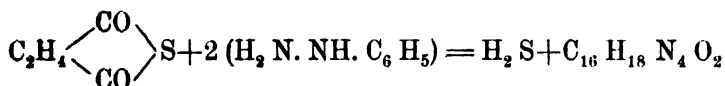
Aggiungendo ad una soluzione di tioanidride succinica, nell'acido acetico a 90 %, la quantità corrispondente a due molecole di fenilidrazina (2,75 gr. di tioanidride in 20 cc. d'acido acetico con 5,50 gr. di fenilidrazina), il liquido si riscalda, mentre si svolge abbondantemente acido solfidrico. Dopo breve tempo si separa dal liquido un precipitato cristallino, il quale aumenta per aggiunta di acqua.

Il composto così ottenuto è insolubile a freddo nell'acqua, nell'alcool, nella benzina, nel cloroformio, e vi si scioglie difficilmente anche a caldo.

Per purificarlo lo si cristallizza ripetutamente da molto alcool assoluto bollente, e per raffreddamento si separano squamette bianche splendenti leggerissime, che fondono a 219°. Riscaldato alcuni gradi sopra il punto di fusione si decompone con svolgimento di gaz.

Il nuovo corpo viene distrutto dall'acido nitrico concentrato; nell'acido solforico concentrato si discioglie dando una colorazione rosso-porpora fugace; si scioglie nella potassa bollente e per aggiunta di un acido precipita inalterato.

Le prove fatte sul prodotto puro, per vedere se conteneva zolfo, dettero risultati negativi; quindi, tenendo conto del rendimento quasi quantitativo ottenuto nella preparazione ora descritta, si poteva ammettere che la reazione fosse avvenuta secondo la seguente uguaglianza :





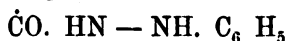
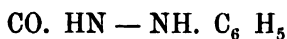
Di fatto le analisi confermarono questa formula, come si vede dai seguenti numeri:

- I. 0,1284 gr. di sostanza diedero 0,3037 gr. di  $\text{CO}_2$  e 0,0752 di  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
 II. 0,1340 gr. di sostanza diedero 0,3166 gr. di  $\text{CO}_2$  e 0,0765 di  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
 III. 0,1718 gr. di sostanza dettero 27,4 cc. di azoto misurati alla temperatura di  $8^\circ$  ed alla pressione di 752,6 mm.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$	
	I	II	III		
C	64,50	64,40	—	C	64,43
H	6,50	6,33	—	H	6,04
N	—	—	19,02	N	18,79

La costituzione di questo corpo è senza dubbio quella della *succinil-di-fenilidrazina*.



Hötte (1) il quale studiò l'azione della fenilidrazina sull'anidride succinica, ottenne sempre lo stesso composto, la succinilfenilidrazide, dal punto di fusione  $155^\circ$ - $156^\circ$  tanto impiegando una che due molecole di fenilidrazina. In vista di ciò feci un'esperienza adoperando una sola molecola di fenilidrazina per una di tiosuccinidride, e non ottenni il composto di Hötte, ma invece la combinazione che fonde a  $219^\circ$ .

Provai pure di far agire in quantità equimolecolari l'anilina con la tioanidride ed ebbi anche in questo caso, non già il succinanile fusibile a  $156^\circ$ , ma il prodotto dell'azione di due molecole di anilina per una dell'anidride, cioè: la succinanilide, il cui punto di fusione è  $226$ - $227^\circ$ .

(1) Journal für praktische Chemie 35, pag. 293.

Dalle mie esperienze sembra dunque risultare, che l'anidride tiosuccinica agisce di preferenza con due molecole di ammina primaria.

Inoltre è degno di nota il fatto, che la tiosuccinanidride viene, in seguito alla sua poca stabilità, decomposta già a freddo dalle ammine aromatiche, mentre l'anidride succinica non reagisce che a caldo e difficilmente.

Questo comportamento fa supporre, che non sarà privo di interesse lo studio ulteriore dei caratteri chimici dell'anidride tiosuccinica e segnatamente della sua azione sopra le diammine.

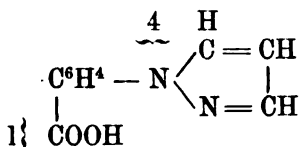
Padova, Istituto Chimico, febbrajo 1889.

### Ricerche sul gruppo del pirazolo. Sopra due acidi pirazolbenzoici. Nota II del dott. L. BALBIANO

Al fine di estendere le nostre cognizioni sui due tolilpirazoli isomerici che ho descritto alcuni mesi fa (1), ho creduto utile di studiare i loro prodotti di ossidazione limitata. Questo studio presenta un duplice interesse: 1.° Per gli acidi benzoici sostituiti isomeri, che sono a mia cognizione i primi acidi aromatici che risultino dalla sostituzione di 1 atomo di idrogeno del fenile con un radicale a nucleo carboazotato chiuso e nei quali la concatenazione avviene per mezzo dell'azoto. 2.° Per vedere se il cambiamento del gruppo  $\text{CH}^3$  in catena carbossilica  $\text{COOH}$  ha qualche influenza sulla facoltà d'idrogenazione del nucleo pirazolico, perchè, come si sa, l'orto-tolilpirazolo non addiziona idrogeno, mentre il para-tolilpirazolo dà facilmente il derivato pirazolinico e la trimetilen-p-tolildiamina.

In questa nota rendo conto delle esperienze compiute.

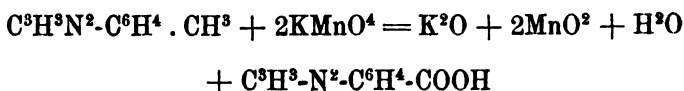
*Acido p-pirazolbenzoico.*



Si ottiene questo acido ossidando il p-tolilpirazolo col permanganato potassico in soluzione alcalina.

(1) *Gazzetta Chimica* t. XVIII p. 354.

La pratica dell'operazione è la seguente: si sospende in 100 cc. di acqua, contenente 6 gr. di idrato potassico sciolti, gr. 6 di p-tolilpirazolo, e si riscalda in bagno ad acqua alla temperatura di 70-80°. Il pirazolo fonde e la massa, agitata vivamente, viene addizionata poco a poco di una soluzione contenente gr. 12 di permanganato potassico in 200 cc. di acqua. Le quantità di pirazolo e di ossidante corrispondono all'equazione:



L'ossidazione è lenta perchè le quantità sopranotate di reagenti richiedono parecchie ore (da 5 a 6) prima che il liquido sia completamente scolorito. In detta reazione rimane ancora del pirazolo inalterato, il quale si ottiene sottoponendo la massa alla distillazione in corrente di vapore. Col vapor d'acqua passa il pirazolo inalterato. La soluzione alcalina filtrata dall'ossido di manganese e acidificata con acido solforico diluito precipita l'acido pirazolbenzoico.

Le quantità del nuovo acido e del pirazolo riottenute sono le seguenti:

I. Gr. 6 p-tolilpirazolo diedero gr. 1,95 di acido e si riottennero gr. 3,55 di pirazolo inalterato. Da ciò si calcola che gr. 2,45 di pirazolo diedero gr. 1,95 di acido pirazolbenzoico.

II. Gr. 4 p-tolilpirazolo diedero gr. 0,993 di acido e si riottennero gr. 2,22 di pirazolo inalterato, ossia gr. 1,78 di pirazolo diedero gr. 0,993 di acido pirazolbenzoico.

L'acido ottenuto nelle diverse operazioni si lava ben bene con acqua fredda, nella quale è quasi insolubile, indi asciugato fra carta, si dissecca nel vuoto sull'acido solforico e si depura cristallizzandolo dall'alcole assoluto caldo, nel quale veicolo è pure poco solubile. Le acque madri acidulate vengono estratte con etere, ma non contengono altro che delle tracce di acido pirazolbenzoico, perchè l'etere non lascia residuo sensibile all'evaporazione. Il prodotto depurato per cristallizzazione dall'alcole diede all'analisi il seguente risultato:

I. Gr. 0,235 di sostanza dissecata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,5475 di  $\text{CO}^2$  e gr. 0,092 di  $\text{H}^2\text{O}$ .

II. Gr. 0,1765 di sostanza diedero  $\sqrt[18^{\circ}]{765,7}$  c.c. 22,3 di azoto

$\sqrt[0]{76}$  c.c. 20,77.

Da questi dati si calcola :

	Trovato	Calcolato per $\text{C}^{10}\text{H}^3\text{N}^2\text{O}^2$
C	63,53	63,82
H	4,34	4,25
N	14,78	14,89

L'acido p-pirazolbenzoico cristallizza in piccoli aghetti leggermente colorati in giallo, fusibili a  $264-265^{\circ}$  (t. corr.) in un liquido giallo-rosso. È quasi insolubile nell'acqua fredda, pochissimo solubile nell'acqua calda e nell'alcole freddo, poco solubile nell'alcole caldo, nell'etere e nell'acido acetico. L'acido solforico concentrato lo discioglie, dando una soluzione gialla, e da questa l'acqua lo riprecipita inalterato. Così pure l'acido cloridrico fumante lo discioglie, e la diluzione del soluto lo riprecipita. Ciò dimostra la debolissima funzione basica del composto, proprietà comune ai pirazoli. La soluzione nell'acido cloridrico fumante non dà precipitato coll'aggiunta di una soluzione acida e concentrata di cloruro platinico.

La soluzione alcolica bollente addizionata di sodio metallico, indiacidulata con acido solforico non dà alcuna colorazione nè col dicromato potassico, nè col percloruro di ferro.

*Etere etilico*  $\text{C}^3\text{H}^3\text{N}^2\text{-C}^6\text{H}^4\text{-CO}^2\text{-C}^2\text{H}^5$ . — Si scioglie l'acido p-pirazolbenzoico nell'acido cloridrico fumante, indi si aggiungono due volumi di alcole assoluto e la miscela viene saturata con una corrente di acido cloridrico gassoso e secco, non impedendo il riscaldamento. L'indomani si scaccia l'alcole e l'acido cloridrico in eccesso riscaldandolo a bagno-maria, ed il liquido residuo si satura con carbonato sodico, e si estrae il p-pirazolbenzoato etilico con etere. Il residuo dell'evaporazione dell'etere si raccoglie tosto in una massa cristallina, che viene ricristallizzata dall'alcole a  $85^{\circ}$

caldo. Il composto così depurato diede all'analisi il seguente risultato :

Gr. 0,151 di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,3687 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0768 di  $\text{H}_2\text{O}$ , ossia in 100 p.

	Trovato	Calcolato
C	66,55	66,66
H	5,64	5,55

Il p-pirazolbenzoato d'etile cristallizza in begli aghi bianchi con una punta di giallo od in laminette splendenti, che si dispongono a rosetta, untuose al tatto; è solubile nell'alcole e nell'etere, specialmente a caldo; fonde a  $61-62^\circ$  (t. corr.). La soluzione nell'alcool assoluto e bollente trattata con sodio, indi acidificata con acido solforico non dà alcuna colorazione nè col dicromato potassico, nè col cloruro ferrico, nè col nitrito potassico e l'acido che si riottiene fonde a  $264^\circ$ .

*Sale sodico*  $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{N}^2\text{O}^2\text{Na}$ . — Si ottiene saturando l'acido colla quantità molecolare di carbonato sodico puro in soluzione medio-crememente diluita. La soluzione acquosa colorata in giallo-chiaro, convenientemente concentrata, si addiziona di egual volume di alcool assoluto; col raffreddamento cristallizza il sale in piccoli aghetti bianchi aggruppati a sfera. È solubilissimo nell'acqua fredda, meno solubile nell'alcol diluito. È anidro, ed all'analisi diede il seguente risultato :

Gr. 0,1852 di sale asciugato su carta e disseccato all'aria non perdettero di peso riscaldati a  $+160^\circ$  e diedero gr. 0,0637 di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Cioè in 100 p.

	Trovato	Calcolato
Na	11, 11	10, 95

*Sale baritico*  $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2 \text{Ba}$ . — Trattando la soluzione acquosa del sale sodico con cloruro baritico si ha un precipitato voluminoso bianco, che si discioglie a caldo in molt'acqua. Col raffreddamento della soluzione si deposita il nuovo sale cristallizzato in belle laminette bianche di splendore setaceo, untuose e pochissimo solubili nell'acqua fredda. È anidro e diede all'analisi il seguente risultato :

Gr. 0,3965 di sale asciugato su carta e disseccato all'aria non perdettero di peso quando si riscaldarono a 150° e diedero gr. 0,1805 di BaSO<sub>4</sub>.

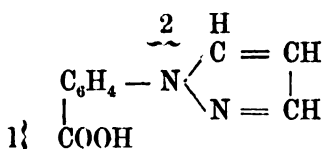
Da questi dati si calcola in 100 p.

	Trovato	Calcolato
Ba	26,75	26,81

La soluzione del sale sodico concentrata e a freddo dà:

Col cloruro di calcio	un precipitato bianco solubile in molt'acqua a caldo.
Coll'acetato di piombo	un precipitato bianco insolubile a caldo in molt'acqua.
Col solfato di zinco	un precipitato bianco solubile a caldo in molt'acqua.
Col cloruro mercurico	un precipitato bianco insolubile a caldo in molt'acqua.
Col nitrato d'argento	un precipitato bianco caseoso insolubile a caldo in molta acqua.
Col solfato di rame	un precipitato bianco azzurrognolo insolubile a caldo in molt'acqua.

*Acido o-pirazolbenzoico.*



L'ossidazione dell'o-tolilpirazolo si compie nello stesso modo di quella del paraderivato ora descritto. Anche in questo caso adoperando la quantità molecolare di permanganato potassico rimane ancora del pirazolo inalterato, che viene riacquistato colla distillazione in corrente di vapore. La rendita in acido è migliore, perchè da gr. 7 di o-tolilpirazolo si ottiene gr. 6 di ac. o-pirazolbenzoico.

Essendo quest'acido un po' solubile nell'acqua è conveniente quando si precipitano le acque alcaline concentrate provenienti

dalla filtrazione dell'ossido di manganese; di estrarre l'acido ccl-  
l'etere, anzichè separarlo per semplice filtrazione.

Il prodotto greggio si ha purissimo mediante una semplice cri-  
stallizzazione dall'alcole bollente a 50 %/o. All'analisi diede il se-  
guente risultato :

Gr. 0,4809 di sostanza dissecata nel vuoto sull'acido solforico  
diedero gr. 1,123 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1881 di H<sub>2</sub>O, ossia in 100 p.

	Trovato	Calcolato
C	63,69	63,82
H	4,34	4,15.

L'acido o-pirazolbenzoico cristallizza in begli aghi prismatici  
della lunghezza di 7 a 8 mm. colorati in giallo-chiaro, di splen-  
dore vitreo, fusibile a 138,5-139° (t. corr.), in un liquido giallo-  
chiaro.

È solubile nell'acqua calda, meno nella fredda, solubile nell'al-  
cool, nell'etere; solubile nell'acido cloridrico fumante e la dilui-  
zione della soluzione non fa precipitare l'acido; la stessa soluzione  
trattata con cloruro platinico non dà origine a nessun precipitato;  
si scioglie parimenti nell'acido solforico concentrato dando una  
soluzione colorata in giallo-chiaro.

La soluzione nell'alcool assoluto bollente addizionata di sodio e  
acidificata in seguito con acido solforico diluito non dà nessuna  
colorazione col dicromato potassico, nè col percloruro di ferro.

*Etere etilico* C<sup>8</sup>H<sup>8</sup>N<sup>2</sup>.C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>.CO<sup>2</sup>C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>.—Si ottiene questo composto  
sciogliendo l'acido nell'alcole a 95 %/o, aggiungendo in seguito 1/3  
del volume dell'alcole di acido solforico concentrato e lasciando  
digerire la miscela per tre a quattro ore alla temperatura di 50-60°.  
Dopo una notte di riposo si satura con carbonato sodico, previa  
diluizione con acqua e l'olio che si separa, viene estratto con etere.

L'etere, lavato ripetutamente con acqua ed infine dissecato con  
cloruro di calcio fuso, lascia all'evaporazione un liquido oleoso,  
che sottoposto alla distillazione passa quasi tutto alla temperatura  
di 304-306°.

All'analisi diede il seguente risultato :

Gr. 0,1793 di sostanza diedero gr. 0,4368 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0913  
di H<sub>2</sub>O ossia in 100 p.

	Trovato	Calcolato
C	66.42	66.66
H	5.65	5.55

L'o-pirazolbenzoato d'etile è un liquido oleoso di colore giallo che bolle alla temperatura di 308-310° (term. nel vapore), che si conserva liquido anche quando viene raffreddato a -10°. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool e nell'etere.

Bollendo la soluzione alcoolica nell'alcool assoluto ed aggiungendovi dei pezzettini di sodio ed in seguito acidificando con acido solforico diluito e trattando con soluzioni di dicromato potassico, di percloruro di ferro o di nitrito sodico, non si ha alcuna colorazione. L'acido che si ha dopo questo trattamento fonde a 135-139°.

*Sale baritico* (C<sup>10</sup>H<sup>7</sup>N<sup>2</sup>O<sup>2</sup>)<sup>2</sup> Ba. — Si ottiene saturando la soluzione acquosa dell'acido con idrato baritico in leggero eccesso ed eliminando l'eccesso di base con una corrente di anidride carbonica nel mentre che il liquido è in ebollizione. Si concentra la soluzione e col raffreddamento si deposita il sale cristallizzato sotto forma di croste cristalline formate da prismi molto appiattiti sovrapposti. I cristalli sono duri ed hanno una lucentezza vitrea; non contengono acqua di cristallizzazione e sono solubili nell'acqua. All'analisi diede il seguente risultato:

Gr. 0,5461 di sale asciugato su carta e disseccato all'aria non perdettero di peso a + 150°.

Gr. 0,228 di sale disseccato a + 150° diedero gr. 0,1028 di CaSO<sup>4</sup> ossia in 100 p.

	Trovato	Calcolato
Ba	26.49	26.81.

Il sale sodico è solubilissimo nell'acqua perchè saturando una soluzione di acido colla quantità molecolare di carbonato sodico puro e concentrando la soluzione a sciroppo anche dopo un lungo soggiorno in un essicatore, non si ottiene il sale cristallizzato. Nemmeno l'aggiunta di alcoole assoluto fa depositare il composto sotto forma solida.

Quasi tutti i sali di quest'acido sono solubili nell'acqua. Difatti la soluzione del sale sodico di media concentrazione dà:

Col cloruro di calcio	nessun precipitato
Col solfato di rame	nessun precipitato, il liquido assume una colorazione azzurra più carica.



Coll'acetato di piombo

Col solfato di zinco

Col cloruro mercurico

Col nitrato d'argento

si conserva limpido

" limpido

leggero intorbidamento solubile a caldo; col raffreddamento il sale cristallizza in piccoli mammelloni bianchi.

leggero precipitato bianco solubile a caldo; col raffreddamento il sale cristallizza anche in piccoli mammelloni bianchi splendenti.

Da quanto è stato esposto risulta che i due acidi pirazolbenzoici differenziano fra di loro per molti caratteri e, per comodo del lettore, racchiudo nel seguente specchietto le proprietà dei due composti.

	Ac. p-pirazolbenzoico	Ac. o-pirazolbenzoico
	Piccoli aghetti leggermente colorati in giallo, insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool.	Aghi prismatici bene sviluppati, di color giallo chiaro, splendore vitreo, solubile nell'acqua, solubile nell'alcool.
Punto di fusione	264-265°.	138,5-139°
Etere etilico	Aghi bianchi fusibili a 61-62°	Liquido oleoso giallo che non cristallizza a -10°, bollente a 308-310°.
Sale sodico	Piccoli aghi, giallo-chiari, poco solubili nell'a'cool acquoso. Anidro.	Solubilissimo nell'acqua e nell'alcool acquoso.
Sale baritico	Laminette splendenti poco solubili nell'acqua fredda. Anidro.	Prismi appiattiti duri, lucentezza vitrea. Solubili nell'acqua. Anidro.
Sale d'argento	Precipitato bianco caseoso, insolubile.	Cristallizza in mammelloni splendenti. Solubile nell'acqua calda.
Sale di mercurio	Precipitato bianco insolubile.	Cristallizza in piccoli mammelloni bianchi. Solubile nell'acqua calda.

Dalla comparazione delle proprietà fisiche dei due acidi isomeri risulta che anche questi composti di sostituzione di 1 at. di idrogeno del nucleo aromatico con un nucleo carboazotico, seguono nella variazione delle loro proprietà fisiche, lo stesso andamento che in generale seguono gli altri derivati bisostituiti della benzina; cioè il paraderivato presenta il punto di fusione, quello del suo etere, ecc., superiori ai punti di fusione dei composti orto-analoghi.

Ciò risulta ad esempio dalla comparazione degli acidi para ed orto-amido-benzoici :

Acido p-amido benzoico	p-f. 186-187°
“ o-amido benzoico	“ 144-145°

Un altro fatto che scaturisce dall'esame delle proprietà dei due acidi pirazolbenzoici è che tutti e due i composti, come i loro eteri etilici, non danno più la reazione colorata dei derivati pirazolinici col dicromato potassico, quando vengono idrogenati col sodio e l'alcool.

Noi conosciamo finora soltanto pochi composti pirazolici e pirazolinici per poter dedurre qualche cosa di generale sulle loro proprietà, ma tuttavia mi permetto di fare un'osservazione in proposito. Nella mia memoria sopracitata scrissi, che l'inalterabilità dell'o-tolilpirazolo all'azione dell'idrogeno svolto col sodio ed alcool, poteva dipendere o dalle condizioni di temperatura dell'idrogenazione o dalla posizione orto del gruppo metile nel nucleo aromatico. Ora la prima supposizione, se non esclusa del tutto, l'ho resa molto meno probabile, tentando l'idrogenazione coll'alcool amilico (E. Bamberger e W. Lodter. *Berl. Berich.*, T. 20, p. 3073). Anche con questo modo d'idrogenazione non ho ottenuto in seguito la colorazione violacea del pirazolino cogli ossidanti. D'altra parte il p-tolilpirazolo, che si trasforma facilmente in derivato pirazolinico non è più capace di aggiungere idrogeno quando il radicale  $\text{CH}^3$  cambia composizione, cioè quando si trasforma in  $-\text{COOH}$  o  $\text{COOC}^2\text{H}^5$ , e la prova che non si è formato un derivato pirazolinico l'ho nel fatto che dal liquido della reazione del sodio ed alcool posso nuovamente riottenere i due acidi pirazolbenzoici coi loro rispettivi punti di fusione e caratteri differenziali.

Posso dunque concludere che se il cambiamento di natura del

gruppo sostituente l'idrogeno del nucleo aromatico ha una influenza certa sull'idrogenazione del nucleo pirazolico, anche la posizione di questo gruppo sostituente potrà avere la stessa influenza, e perciò ho resa molto più probabile la mia seconda supposizione.

Messina, Laboratorio chimico della R. Università.

## Ricerche sul gruppo del pirazolo; derivati bromurati del 1-fenilpirazolo.

Nota III del dottor L. BALBIANO

Proseguendo nel campo di ricerca sui pirazoli monosostituiti, ho studiato ora alcuni derivati bromurati del 1-fenilpirazolo ed in questa nota rendo conto dei risultati finora ottenuti.

Prima però di accingermi allo studio di questi derivati dovevo modificare alquanto, al fine di renderlo più pratico, il metodo di preparazione della materia prima, e ci sono riuscito nel modo seguente.

Grammi 50 di epicloridrina si sciolgono in 150 gr. di benzina secca ed alla soluzione si aggiungono gr. 120 di fenilidrazina: la miscela si fa bollire a ricadere per 8 a 9 ore, avendo l'avvertenza di mettere un po' di mercurio sul fondo del pallone, perchè l'ebollizione si compia regolarmente.

In seguito si distilla la benzina ed il residuo addizionato di 350 a 400 grammi di acido solforico al 10 % si sottopone alla distillazione in corrente di vapore. Col vapor d'acqua passa il fenilpirazolo che viene estratto coll'etere, ed in seguito allo svaporamento del solvente, distillato. In tal modo si riesce ad ottenere il 58 % della quantità teorica di 1-fenilpirazolo bollente a 246°,5 e per conseguenza puro.

### *1-Fenilbromopirazolo*



Si sciolgono 10 p. di 1-fenilpirazolo in egual peso di acido acetico concentrato e nella soluzione raffreddata con acqua per impe-

dire il riscaldamento prodotto nella reazione, si fa gocciolare p. 11.1 di bromo sciolte in 20 p. dello stesso acido acetico. La soluzione assume una colorazione giallo-rosso e non si osserva svolgimento di acido bromidrico. Si lascia la miscela per un'ora alla temperatura ordinaria, indi si versa in una gran quantità di acqua ed il precipitato, che si forma, ben lavato con acqua fredda ed asciugato su carta, viene ricristallizzato un paio di volte dall'alcole a 95 % bollente. La rendita in prodotto monobromurato è teorica.

L'analisi di questo prodotto diede i seguenti risultati:

I gr. 0,3593 di sostanza dissecata nel vuoto su ac. solforico diedero gr. 0,6351 di  $\text{CO}^2$  e gr. 0, 1048 di  $\text{H}^2\text{O}$ .

II gr. 0,2063 " " diedero  $\sqrt[13^{\circ}]{764.45}$  c.c. 21.5 Azoto.

III gr. 0,1741 " " richiesero c.c. 7.8 di soluz.  $\frac{\text{N}}{10}$  di argento

Da questi dati si calcola in 100 p.

	Trovato	Calcolato
C	48.20	48.43
H	3.23	3.13
N	12.45	12.55
Br	35.84	35.87

Il 1-fenilpirazolo monobromurato si presenta in begli aghi bianchi splendenti, solubile nell'alcol, nell'etere, nella benzina e nel cloroformio specialmente a caldo; insolubile nell'acqua. Fonde alla temperatura corretta di 80,5-81° e bolle decomponendosi in parte a 293-296°

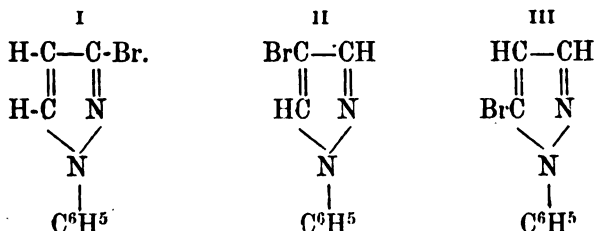
L'azione del bromo genera un solo composto, perchè un frazionamento metodico sopra una quantità di prodotto bromurato proveniente dall'impiego di 100 gr. di fenilpirazolo ha dato frazioni che fondono alla stessa temperatura e presentano lo stesso abito fisico.

Il bromo è collegato nella molecola allo stesso modo dei composti aromatici, e come questo non è capace di essere sostituito dall'ossidrilico per mezzo delle soluzioni di idrato potassico. Difatti riscaldando per 6 ad 8 ore alla temperatura di 120-130° in tubo

chiuso il fenilbromopirazolo con una soluzione alcoolica concentrata di potassa, non subisce nessuna alterazione ed il prodotto bromurato, che si riottiene tutto, fonde come prima a 80,5-81°.

A differenza dei composti bromurati aromatici nei quali si compie la sostituzione del bromo con radicali idrocarbonici, sia col metodo di Fittig, sia col metodo di Friedel e Crafts col cloruro di alluminio, il fenilbromopirazolo non dà questa sostituzione. Una soluzione benzinica di 2 p. di 1-fenilbromopirazolo riscaldata per 8 ore a ricadere con 1 p. di cloruro di alluminio, svolge appena tracce di vapori acidi e dopo si riottiene inalterato il composto bromurato.

Il bromo sostituendo l'idrogeno metinico del pirazolo può originare tre composti isomeri :



ed ho dimostrato col frazionamento, che nelle condizioni sopradescritte si forma esclusivamente un solo composto. Per poter fare subito qualche congettura sulla posizione del bromo nella molecola, era necessario stabilire se la prima azione del bromo sulla molecola del fenilpirazolo sia di formare un prodotto di addizione, cioè un bibromofenilpirazolino, che, eliminando in seguito acido bromidrico, si trasformi in pirazolo monobromurato.

Accertata la formazione del composto di addizione, la formola I dev'essere scartata, ammessa la costituzione da tutti accettata del nucleo pirazolico.

La mancanza di sviluppo di acido bromidrico non è un indizio sufficiente, anche operando in soluzione cloroformica, per asserire l'addizione, perchè il bromofenilpirazolo conserva una debole funzione basica come il fenilpirazolo, perciò ho cercato d'isolare, se veramente si forma questo composto di addizione e le esperienze che ho instituite rendono molto probabile che non succeda addizione, ma immediatamente sostituzione.

I. Su 5 gr. di fenilpirazolo sciolti in 5 gr. di acido acetico glaciale si lascia gocciolare raffreddando gr. 5,55 di bromo sciolti in 15 gr. di acido acetico. Il liquido giallo d'oro assume una debole colorazione giallo-rosso.

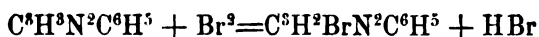
Appena introdotto tutto il bromo, si versa a piccole porzioni gr. 350 di amalgama di sodio al 1 %, tenendo sempre il recipiente immerso nell'acqua fredda ed agitando vivamente. Non si forma traccia di derivato pirazolinico.

II. Le stesse quantità di materiali vennero mischiate nel medesimo modo, indi immediatamente si aggiunsero 200 gr. di acqua distillata raffreddata nel ghiaccio. Precipitò il fenilbromopirazolo che si lavò bene con acqua fredda e tutte le acque di lavaggio si riunirono ed aggiunsero alla prima acqua di filtrazione.

Il tutto fu portato ad un determinato volume e si dosò sopra una parte aliquota l'acido bromidrico disciolto. Il risultato fu il seguente:

Gr. 5 di fenilpirazolo diedero gr. 7,5 di fenilbromopirazolo e gr. 2,94 di acido bromidrico.

La reazione rappresentata dall'equazione

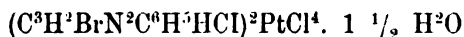


richiede per 5 gr. di fenilpirazolo gr. 7,5 di composto monobromurato e gr. 3,08 di acido bromidrico.

Il 1-fenilbromopirazolo ha deboli proprietà basiche; difatti si scioglie nell'acido solforico, cloridrico, acetico concentrati e la diluizione delle soluzioni lo riprecipita inalterato.

Se alla soluzione cloridrica si aggiunge una soluzione di cloruro platinico nell'acido cloridrico, si ottiene il cloroplatinato sotto forma di un precipitato pesante cristallino, formato da prismi appuntiti e microscopici di colore arancio.

Questo precipitato è rappresentato dalla formola



come lo dimostra il risultato della seguente analisi.

Gr. 0,3656 di sale asciugato fra carta e tenuto in un essicatore a cloruro di calcio fino a costanza di peso, perdettero alla temperatura di 130° gr. 0,0114 di H<sup>2</sup>O e diedero gr. 0,0808 di platino alla calcinazione.

Da questi dati si calcola in 100 p.

	Trovato	Calcolato
H <sup>2</sup> O	3.11	3.05
Pt nel sale secco	22.81	22.73

Questo cloroplatinato riscaldato a 160-170° si decompone senza fondere. L'acqua lo decompone immediatamente in fenilbromopirazolo e cloruro platinico e la stessa decomposizione avviene lentamente per esposizione all'aria.

### 1-Fenilbromopirazolo



Si sciolgono gr. 20 di 1-fenilbromopirazolo in 170 a 180 gr. di acido acetico freddo e si aggiunge alla soluzione gr. 14,5 di bromo sciolti in gr. 15 di acido acetico: si lascia in riposo per un paio d'ore e si versa quindi il liquido in una gran quantità di acqua. Precipita il composto bibromurato che lavato e disseccato pesa gr. 25 mentre la teoria per l'anzidetta quantità ne richiede gr. 27. L'aggiunta del bromo può essere fatta tutta in una volta e senza raffreddare perchè la reazione è calmissima ed appena si nota un leggero aumento di temperatura. Il prodotto greggio viene ripetutamente cristallizzato dall'alcool bollente e sottoposto all'analisi diede il seguente risultato:

Gr. 0,2247 di sostanza disseccata nel vuoto sull'ac. solforico diedero  $\sqrt[18^\circ]{7598}$  c.c. 17,95 di azoto.

Gr. 0,2501 di sostanza disseccata nel vuoto sull'ac. solforico richiesero c.c. 16,55 di soluzione  $\frac{\text{N}}{10}$  di argento.

Ossia in 100 p.

	Trovato	Calcolato
N	9.33	9.27
Br	52.93	52.98

Il 1-fenilbromopirazolo cristallizza dall'alcole in begli aghi appiattiti, molli, di color bianco, splendenti; poco solubile nell'alcol freddo, solubile nell'alcol, benzina, etere a caldo; insolubile nell'a-

cqua. Fonde alla temperatura corretta di 83,5-84°. La miscela col derivato monobromurato ne abbassa di molto il punto di fusione, così, ad esempio, un miscuglio a parti eguali di mono e bibromo composto fonde costante a 59-60°.

La funzione basica di questo composto è più debole di quella del derivato monobromurato.

Infatti si scioglie nell'acido solforico concentrato, ma molto meno nell'acido cloridrico fumante e nell'acido acetico glaciale e se alla soluzione cloridrica si aggiunge una soluzione cloridrica di cloruro platinico si ha un cloroplatinato, formato da piccoli aghi microscopici di color giallo chiaro, che non si può analizzare, perchè già nella filtrazione e nel disseccamento all'aria libera si decompone in cloruro platinico e bibromofenilpirazolo. Tale decomposizione avviene immediatamente coll'acqua.

#### *1-Feniltribromopirazolo*



Il tribromoderivato si ottiene tanto dal monobromo quanto dal bibromofenilpirazolo in soluzione acetica o cloroformica, aggiungendo, e nell'ultimo caso facendo bollire a ricadere per 4 a 5 ore, le quantità teoriche di bromo.

Il prodotto greggio si depura mediante ripetute cristallizzazioni dall'alcool caldo.

All'analisi diede il seguente risultato :

Gr. 0,3297 di sostanza secca nel vuoto sull'ac. solforico richiesero c.c. 25,85 di soluz.  $\frac{\text{N}}{10}$  di argento.

In 100 p. si calcola

	Trovato	Calcolato
Br	62.72	62.99

Il 1-feniltribromopirazolo cristallizza dall'alcole in aghi bianchi e fini, di splendore setaceo, aggruppati come l'amianto; è insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcol, etere e cloroformio a freddo, discretamente solubile negli stessi veicoli caldi. Fonde alla tempe-



ratura corretta di 106,5-107°. Si scioglie difficilmente nell'acido solforico concentrato, ed appena nell'acido cloridrico fumante.

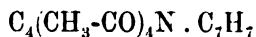
Le ricerche sui prodotti sostituiti del 1-fenilpirazolo saranno continuate ed estese ai nitro, amido, ed ossiderivati: ed inoltre tenterò di preparare altri composti isomeri mono e bibromurati partendo dal carboacido che si deve ottenere coll'ossidazione del 1-fenil 5-metilpirazolo di Claisen (*Berl. Berich.*, 21, p. 1147), e da questi nuovi composti spero di raccogliere i dati per discutere la posizione del bromo nelle molecole di questi composti sostituiti del 1-fenilpirazolo.

Messina, Laboratorio chimico della R. Università.

### Ricerche sul gruppo del pirazolo; azione dei cloruri acidi sul 1-fenilpirazolo.

#### Nota IV del dottor L. BALBIANO

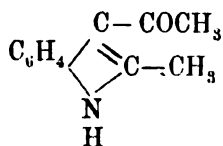
Il primo a scoprire la proprietà che ha l'idrogeno metinico del pirrolo di essere sostituito dai radicali acidi, mediante i cloruri di questi radicali, fu il Lichtenstein (1), il quale in una nota sommaria sopra i prodotti della distillazione secca del piromucato di anilina e di toluidina, ottenne da quest'ultimo sale un tolilpirrolo, che seguendo la nomenclatura di Dennstedt, sarebbe un n. tolilpirrolo. Questo composto, riscaldato a 50° in un tubo chiuso con cloruro di acetile, dà il tetraacetilderivato cristallizzato in lamine e rappresentato dalla formola:



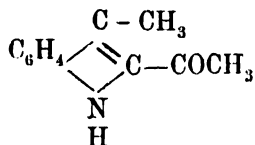
Due anni dopo, Ciamician e Dennstedt dimostrarono che anche le anidridi acide hanno questa proprietà, e descrissero, tra altri, un c. acetilpirrolo ed un c. diacetilpirrolo. La stessa proprietà è conservata dal pirrolo nei suoi gruppi condensati ed infatti

(1) *Berliner Berichte* T. 14, p. 935.

E. Fischer (1) dimostrò, ed il Magnanini confermò, che il composto ottenuto dal metilchetolo è un acetilmetilchetolo :



ed inoltre a maggior conferma preparò pure un acetilscatolo



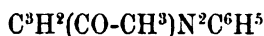
osservando che in quest'ultimo caso la reazione avviene meglio col cloruro di acetile.

Il Dennstedt (2) provò se la piridina godesse della stessa proprietà, e riscaldando per 5 ore a 220-230° questa base con un eccesso di anidride acetica ed acetato sodico, ottenne una piccola quantità di una sostanza cristallizzabile in fini aghi, che egli suppose un chetone, senza però darne delle prove. Il cloruro di acetile invece reagisce energicamente sulla piridina; se si modera l'azione con solventi, si ha un prodotto di addizione che bolle a 214-219°, che riscaldato ad alta temperatura in tubo chiuso non si altera e che l'acqua decompone in piridina e cloruro d'acetile. Se al contrario non si modera l'azione, si ha dell'acido deidraceutico e la base si riottiene quasi tutta inalterata. Nello stesso modo si comporta la picolina.

Era perciò interessante sperimentare se il pirazolo, che non differenzia dal pirrolo se non per un atomo di azoto (che in certo qual modo si può considerare come azoto piridinico) al posto di un metino, conservasse ancora la mobilità dell'idrogeno metinico del pirrolo e permettesse la sostituzione dei medesimi con radicali acidi, dando composti a funzione acetonica. In questa nota rendo conto dei risultati ottenuti, sperimentando coi cloruri di acetile e di benzoile.

(1) *Berliner Berichte* T. XIX, 2990.

(2) *Berliner Berichte* T. 19, p. 75.

*1-Fenilacetilpirazolo.*

Grammi 10 di 1-fenilpirazolo e gr. 40 di cloruro di acetile si riscaldano per 8 ore in tubo chiuso, alla temperatura di 140-150°. Al disotto di questa temperatura non si ha sensibile reazione. Il contenuto del tubo, che si presenta sotto forma di una massa nera quasi solida, nella quale si osservano dei cristalli aghiformi, si distilla a bagno-maria per espellere la maggior parte del cloruro d'acetile, indi si tratta con acqua calda contenente in soluzione del carbonato sodico in quantità tale, da saturare per la massima parte gli acidi liberi, conservando però sempre al liquido una debole reazione acida. La massa resinosa nera si esaurisce completamente con acqua, e per non lavorare grandi masse di acqua le estrazioni si fanno successivamente colle acque madri della prima cristallizzazione. Col raffreddamento si ottiene il composto acetilico, cristallizzato in piccoli aghi bianchi.

Dalla quantità suddetta di fenilpirazolo si ottiene all'incirca 2 grammi di composto. In altra preparazione si diminuì la quantità di cloruro acetilico, per 10 gr. di fenilpirazolo se ne adoperarono solo 20 grammi, ma il rendimento fu un po' minore; si ottennero solo grammi 1.3 di derivato acetilico.

Il nuovo composto si depura ricristallizzandolo a caldo dall'alcole acquoso (1 p. di alcool a 95 % e 3 p. di acqua).

L'analisi di questo composto prova che è il 1-fenilacetilpirazolo. Infatti:

Gr. 0,1816 di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico, diedero gr. 0,4712 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,0915 di H<sup>2</sup>O.

Gr. 0,1184 di sostanza diedero  $\sqrt[130]{755^{\text{mm}},3}$  c.c. 14,75 di azoto,

ossia in 100 p.

	Trovato	Calcolato
C	70,70	70,96
H	5,59	5,37
N	14,65	15,05

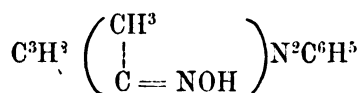
Il 1-fenilacetilpirazolo cristallizza dall'alcole acquoso in piccoli

agli bianchi opachi e privi di splendore; è solubile nell'alcool metilico ed etilico specialmente a caldo, poco solubile nell'acqua calda, pochissimo nell'acqua fredda. Fonde alla temperatura corretta di 121,5-122°,5 in un liquido leggermente colorato in giallo.

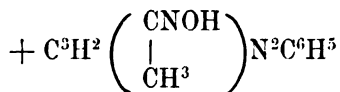
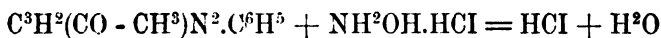
Bollito per un'ora con una soluzione acquosa di idrato potassico al 25 per 100, non è alterato in modo sensibile.

Per dimostrare la natura acetonica del composto ne ho preparato l'ossima e l'idrazone.

*1-Fenilacetilpirazolosima.*



Una soluzione nell'alcool metilico di fenilacetilpirazolo e di cloridrato d'idrossilamina in quantità proporzionali ai pesi rappresentati dall'equazione:



si fa bollire a ricadere per 4 a 5 ore, previa aggiunta della quantità richiesta di carbonato sodico sciolto nella quantità necessaria di acqua calda. Si filtra dal cloruro sodico, la soluzione colorata in giallo chiaro si evapora a bagno maria ed il residuo si ripiglia con alcool a 50 per 100, caldo. Col raffreddamento la soluzione diventa dapprima lattiginosa, indi si separano dalle goccioline oleose che in seguito si concretano in una massa solida formata da piccoli aghetti raggruppati a sfera. L'analisi del composto diede il seguente risultato:

Gr. 0,1405 sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero

$$V \begin{array}{l} 763 \text{ mm.} \\ 12^\circ \end{array} \quad \text{c. c. } 24.4$$

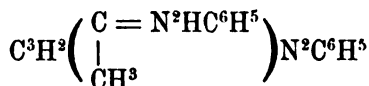
ossia in 100 p.

	Trovato	Calcolato
N	20.72	20.89

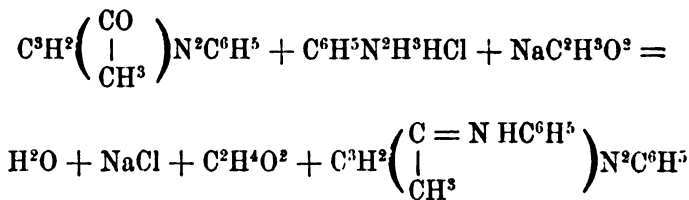
La 1-fenilacetilpirazolossima cristallizza in piccoli aghi bianchi solubili nell'alcool specialmente a caldo, poco solubili nell'acqua calda e pochissimo nell'acqua fredda. Quando viene riscaldata lentamente in tubetto di vetro a pareti sottili comincia a rammollirsi alla temperatura di 105° e fonde alla temperatura di 129-131° in un liquido giallognolo. Col raffreddamento la massa diventa vetrosa e trasparente.

Si scioglie nell'acido cloridrico concentrato e la soluzione bollita rigenera il fenilacetilpirazolo riconosciuto al punto di fusione (121-122°), e cloridrato d'idrossilamina riconosciuto alla riduzione ad ossido ramoso del solfato ramico del liquore di Fehling, quando si mise in libertà la base mediante idrato potassico.

*1.-Fenilacetilpirazolfenilidrazone.*



Per preparare questo composto si tratta una soluzione alcoolica calda di fenilacetilpirazolo con una soluzione acquosa e calda di cloridrato di fenilidrazina ed acetato sodico. Le quantità dei composti devono essere proporzionali a quelle richieste dall'equazione :



Si produce un precipitato fioccoso che si ricristallizza dall'alcole bollente leggermente acidificato con acido acetico.

Il nuovo composto diede all'analisi il seguente risultato :

Gr. 0.1648 sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero

$$\sqrt[13^{\circ}]{757^{\text{mm.1}}} \quad \text{c. c. 28 di azoto}$$

ossia in 100 parti.

	Trovato	Calcolato
N	20.06	20.29

Il 1 fenilacetilpirazolfenilidrazone cristallizza in piccoli aghi fini leggermente colorati in giallognolo, è solubile nell'alcool caldo: fonde decomponendosi a 142-144°. Bollito con acido cloridrico, si scinde in 1-fenilacetilpirazolo riconosciuto al punto di fusione (121-121°.5) e fenilidrazina riconosciuta al potere riducente che esercita sul liquido di Fehling.

*1-Fenilbenzoilpirazolo.*



Si riscaldano per 10 ore a 240-250° in tubo chiuso gr. 10 di fenilpirazolo e gr. 40 di cloruro di benzoile. Il liquido nero e vischioso che si ottiene si tratta con soluzione acquosa di carbonato sodico, in modo da neutralizzare completamente gli acidi liberi e di avere una soluzione debolmente alcalina. Dalla soluzione bollente e filtrata cristallizza col raffreddamento il nuovo composto, e siccome è pochissimo solubile nell'acqua anche a caldo, le estrazioni successive giova farle con dell'alcole a 40 per 100 caldo e reso leggermente alcalino con alcune gocce di soluzione d'idrato sodico. La rendita è all'incirca di 3 grammi per la quantità suddetta di pirazolo. Infine il composto si depura cristallizzandolo dall'alcole al 50 per 100 caldo.

All'analisi diede il seguente risultato:

Gr. 0.1342 di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0.3805 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,0627 di H<sup>2</sup>O.

Gr. 0.1923 sostanza diedero  $\sqrt[13^{\circ}]{761^{mm.5}}$  c. c. 18, 3 di azoto.

Da questi dati si calcola la composizione centesimale seguente:

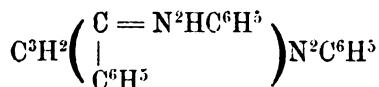
	Trovato	Calcolato
C	77.32	77.41
H	5.11	4.83
N	11.30	11.29

Il 1-fenilbenzoilpirazolo cristallizza dall'alcole acquoso in fini aghi bianchi, leggeri e splendenti; poco solubile nell'acqua calda,

pochissimo nell'acqua fredda; solubile nell'alcool caldo. Fonde alla temperatura corretta di 122-123°.

La funzisne acetonica del composto è dimostrata dalla formazione di un'idrazone e di un'ossima.

*1-Fenilbenzoilpirazofenilidrazone.*



Questo composto si prepara nello stesso modo del corrispondente derivato acetilico.

Il composto depurato mediante ricristallizzazione dall'alcole si presenta in piccoli aghi bianchi con una punta di giallo, solubili nell'alcool caldo, insolubili nell'acqua. Fonde decomponendosi in un liquido giallo-rosso alla temperatura di 138-140°.

All'analisi diede il seguente risultato:

Gr. 0,1984 sostanza disseccata nel vuoto sull'acido solforico die-

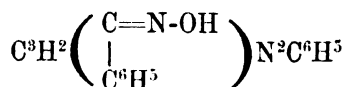
dero  $\sqrt[13^\circ]{757^{\text{mm.}}}$  c. c. 27 di azoto,

ossia in 100 p.

	Trovato	Calcolato
N	16,07	16,56

Bollito con acido cloridrico si scinde in 1-fenilbenzoilpirazolo e fenilidrazina.

*1-Fenilbenzoilpirazolossima.*



Quest'ossima si prepara nello stesso modo dell'ossima del derivato acetilico e si depura mediante cristallizzazione dall'alcole.

All'analisi diede il seguente risultato:

Gr. 0,225 sostanza disseccata nel vuoto sull'acido solforico die-

dero  $\sqrt[12^\circ]{751}$  c.c. 29,4 di azoto,

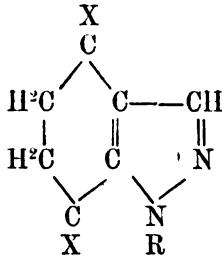
ossia in 100 p.

	Trovato	Calcolato
N	15,31	15,96

Questa sostanza cristallizza in belle laminette splendenti con riflessi madreperlacei, solubili nell'alcool, quasi insolubili nell'acqua fredda. Riscaldata lentamente, comincia a rammollirsi a 148° e fonde completamente alla temperatura di 152-154°. Un'ebollizione prolungata con acido cloridrico acquoso scinde l'ossima in idrossilamina e 1-fenilbenzoiipirazolo, fusibile a 122-123°.

Da quanto ho esposto, risulta chiaramente che anche il 1-fenilpirazolo gode della stessa proprietà che hanno il pirrolo ed i suoi composti n. sostituiti, e per conseguenza l'analogia fra queste due classi di composti è sempre più confermata.

Non tralascierò di studiare se i derivati monosostituiti descritti, possano ancor dare altri prodotti di sostituzione con radicali acidi, ed inoltre studierò l'azione del cloruro di ftalile e specialmente quella del cloruro di succinile, perchè da questo composto spero di arrivare a prodotti di condensazione derivanti dal nucleo:



corrispondente ad un pirazindolo idrogenato.

Messina, Laboratorio chimico della R. Università.

## Sul comportamento del Pirrolo e dei suoi derivati rispetto alla legge di Raoult.

Nota di GAETANO MAGNANINI.

Poco tempo fa (1), volendo determinare il peso molecolare dell'etere metilico dell'acido tetrametilpirroilpirrolmonocarbonico col

(1) Gazzetta Chimica t. XVIII, 548.



mezzo del punto di congelamento delle sue soluzioni, io ho trovato che, mentre questa sostanza dà in soluzioni benzoliche coefficienti di abbassamento corrispondenti alla formola  $C_{15}H_{18}N_2O_3$ , in soluzioni acetiche si ottengono dei valori anormali, variabili colla concentrazione. Mentre mi riservo di controllare l'esattezza di quelle cifre preparandomi all'uopo una quantità sufficiente di quella sostanza, il conseguimento della quale è abbastanza laborioso, ho voluto sperimentare in rispetto alla legge di Raoult altri derivati del pirrolo. Il metodo di Raoult, dopo gli ultimi lavori di Paternò e Nasini (1), di V. Meyer e K. Auwers (2) ed altri, ha acquistato per la chimica una importanza pari a quella della determinazione delle densità gazoze, e la determinazione del punto di congelamento delle soluzioni ha conseguito per opera soprattutto di Van't Hoff un significato fisico non trascurabile. Credo pertanto che le cifre che darò più sotto non sieno prive di valore; io ho sperimentato il pirrolo ed alcuni suoi derivati giacchè uno studio simile richiede una serie di sostanze le quali si possono avere più facilmente in questo che in altri laboratori.

Un primo risultato, e più interessante, delle mie osservazioni è questo, che il pirrolo, in soluzione benzolica, si comporta in modo anormale e dà coefficienti di abbassamento i quali corrispondono ad una molecola più grande; questa anomalia si verifica anche per soluzioni molto diluite (0,366 per  $\%$ ), ed è paragonabile a quella che è stata osservata dal prof. Paternò (3) e da E. Beckmann (4) pel fenolo. Questa analogia è davvero sorprendente se la si confronta colla analogia di comportamento chimico che il pirrolo ed il fenolo dimostrano, analogia la quale è stata messa in rilievo dal prof. Ciamician nella sua monografia sul pirrolo e sui suoi derivati. In soluzione acetica il pirrolo come il fenolo dà valori normali. È notevole inoltre che se si comparano le deviazioni dalla legge di Raoult pel fenolo e per il pirrolo in soluzioni benzoliche, si trova che in soluzioni molto diluite quelle deviazioni sono dello stesso ordine di grandezza, mano mano però che la concen-

(1) Gazz. chim. 16, 262.

(2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 21, 536 e 701.

(3) Berichte XXI, 3178.

(4) Zeitschrift für Phys. Chemie II, 728.

trazione aumenta, la differenza fra i coefficienti di abbassamento molecolari si fa più notevole, nel senso che il fenolo dà pesi molecolari proporzionatamente sempre più grandi. L'n-etilpirrolo dà, come il fenetolo, a cui corrisponde, tanto in soluzione acetica quanto in soluzione benzenica, valori che, entro i limiti concessi, sono normali. I pesi molecolari che si trovano sono però, per le soluzioni benzoliche e fino a concentrazione di circa 6 %, come per il fenetolo, di qualche unità inferiori a quelli richiesti dalla formula  $C_4H_4NC_2H_5$ .

Le determinazioni fatte sono state eseguite con una disposizione di apparecchio simile a quella usata da Beckmann nel suo esteso lavoro, ed adoperando le stesse precauzioni allo scopo di evitare un soverchio sopraraffreddamento della soluzione da congelarsi; il punto di congelamento è stato sempre determinato almeno due volte per ogni concentrazione, facendo fondere il solvente congelato e raffreddando di nuovo. Per soluzioni diluite le diverse determinazioni ordinariamente coincidono; per soluzioni molto concentrate è facile trovare delle differenze di  $0^{\circ}.005$ , raramente di  $0^{\circ}.01$ ; in tal caso l'abbassamento termometrico assunto è la media degli abbassamenti osservati. I termometri adoperati sono due termometri Baudin, l'uno dei quali è graduato da  $12^{\circ}$ - $23^{\circ}$ , l'altro da  $0^{\circ}$ - $13^{\circ}$ ; la scala è divisa in entrambi in cinquantiesimi di grado e le divisioni sono sufficientemente grandi per potere apprezzare i  $0^{\circ}.005$ . Questi termometri sono stati messi a mia disposizione dal chiarissimo sig. prof. A. Righi, direttore dell'Istituto fisico di questa Università; sono lieto di potere porgere a Lui i miei ringraziamenti. L'acido acetico ed il benzolo, impiegati come solventi, provengono dalla fabbrica di Kahlbaum; il benzolo è stato distillato sul sodio, bolle a  $80^{\circ}.2$  e si congela a  $4^{\circ}.64$ — $4^{\circ}.635$ ; l'acido acetico è stato frazionato col mezzo di una parziale fusione, il suo punto di congelamento sta fra  $16^{\circ}.44$  e  $16^{\circ}.45$ . La concentrazione è riferita a 100 parti in peso del solvente. I pesi molecolari sono stati colcolati prendendo per abbassamenti molecolari normali nelle soluzioni benzoliche ed acetiche, rispettivamente i valori 49 e 39.

#### *Pirrolo.*

Il pirrolo impiegato è stato preparato decomponendone la

combinazione potassica, ben lavata con etere, coll'acqua. Bolle a 129.5-130° (corr.) a 761.6 m. m. di pressione.

a) soluzione in benzolo:

	concentraz.	abbass. term.	coeff. di abbass.	peso molecolare
I.	0.3660	0°.20	0.5464	89
II.	0.7070	0. 385	0.5445	89
III.	1.0400	0. 56	0.5365	91
IV.	1.1069	0. 59	0.5330	91
V.	1.2858	0. 695	0.5405	91
VI.	1.7555	0. 94	0.5356	91
VII.	2.0525	1. 09	0.5310	92
VIII.	3.8134	1. 94	0.5087	96
IX.	3.8944	1. 98	0.5084	96
X.	6.2307	2. 92	0.4847	101
XI.	9.2785	4. 19	0.4457	109

b) soluzione in acido acetico:

I.	0.3679	0°.23	0.5979	65
II.	0.5847	0. 34	0.5814	67
III.	1.1205	0. 64	0.5711	68
IV.	4.7770	2. 61	0.5463	71
V.	7.9362	4. 13	0.5204	74
VI.	14.1979	6. 90	0.4859	80
VII.	18.8094	8. 79	0.4673	83
VIII.	36.2285	14.°84-14.°74 (1)	0.41	95

Peso molecolare calcolato per  $C_4H_5N = 67$ .

#### *N-Metilpirrolo.*

È stato preparato dal composto potassico del pirrolo con joduro di metile. Il prodotto adoperato bolliva costante a 114-115° (corr.) a 762,5 m. m. di pressione.

(1) Non è stato determinato con esattezza.

## a) soluzione benzolica :

	concentraz.	abbass. term.	coeff. di abbass.	peso molecolare
I.	0.2442	0°.15	0.6142	79
II.	0.8738	0. 53	0.6065	80
III.	2.1140	1. 26	0.6007	81
IV.	3.6053	2. 13	0.5907	82
V.	5.2476	3. 05	0.5812	34
VI.	6.5463	3. 77	0.5758	85

## b) soluzione in acido acetico:

I.	0.8321	0°.40	0.4807	81
II.	1.8739	0. 87	0.4642	83
III.	4.5246	1. 97	0.4353	89
IV.	8.0143	3. 33	0.4155	93
V.	8.8132	3. 61	0.4096	95
VI.	19.0006	6. 82	0.3585	108
VII.	21.6586	7. 55	0.3485	111

Peso molecolare calcolato per  $C_4H_4N(CH_3) = 81$ .

*N-Etilpirrolo*

Ottenuto dal composto potassico del pirrolo con joduro di etile. Il prodotto della reazione è stato bollito a ricadere, per due giorni con potassa, fusa di recente, allo scopo di eliminare il pirrolo ed i pirroli superiori secondari, che contemporaneamente si formano nella reazione, e sottoposto alla distillazione frazionata. La sostanza eosì ottenuta bolliva costante a 129-130° (corr) a 762 m. m. Per assicurarmi dell'assenza di pirrolo col quale la combinazione ha in comune il punto di ebullizione, la ho analizzata :

gr. 0.1455 di sostanza dettero gr. 0.4048 di CO<sub>2</sub>, e gr. 0.1257 di H<sub>2</sub> O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_4H_4N \cdot C_2H$
C	75.87	75.79
H	9.52	9.47

a) soluzione in benzolo :

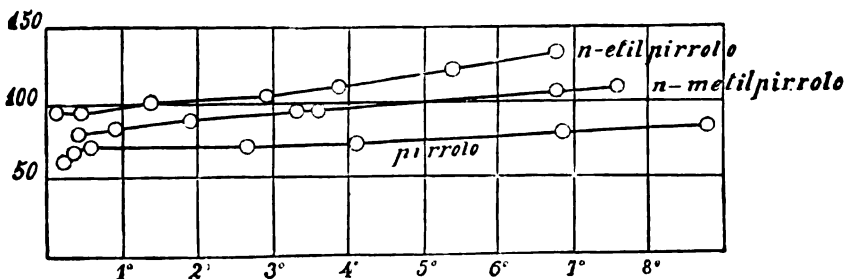
	concent:az.	abbass. term.	coeff. di abbass.	peso molecolare
I.	0.3590	0°.20	0.5571	87
II.	1.1758	0. 64	0.5443	96
III.	1.2405	0. 67	0.5401	90
IV.	2.3657	1. 28	0.5410	90
V.	4.3100	2. 28	0.5290	92
VI.	5.6459	2. 96	0.5242	93
VII.	6.4597	3. 38	0.5232	93
VIII.	7.1476	3. 72	0.5204	94

b) soluzione in acido acetico :

I.	0.2477	0°.10	0.4037	96
II.	1.1182	0. 45	0.4024	96
III.	3.6458	1. 40	0.3840	101
IV.	8.1977	2. 93	0.3574	109
V.	11.3980	3. 88	0.3404	114
VI.	16.9764	5. 37	0.3163	123
VII.	22.9987	6. 79	0.2952	132

Peso molecolare calcolato per  $C_4H_4N(C_2H_5) = 95$ .

Portando sopra un sistema di assi coordinati ortogonali, come ascisse, gli abbassamenti termometrici e, come ordinate, i pesi molecolari trovati per una medesima sostanza, si ottengono delle curve il cui andamento, per soluzioni acetiche, è indicato dal seguente disegno:



## CALCOLO SECONDO ARRHENIUS

I coefficienti di abbassamento precedenti sono stati calcolati, secondo Raoult, in funzione delle concentrazioni riferite a 100 parti,

in peso, del solvente. Come un tal modo di calcolare non stia in armonia colla teoria di Van't Hoff è stato già notato da Arrhenius (1), il quale ha proposto di riferire le concentrazioni a volumi eguali di soluzione. Allo scopo di potere eseguire questo calcolo occorre conoscere il volume specifico di ciascuna soluzione. Seguendo l'esempio di Beckmann io mi sono limitato a determinare per ciascuna sostanza e per ciascun solvente la densità della soluzione più concentrata, calcolando poi, col mezzo della densità del solvente, la densità delle soluzioni a concentrazioni intermedie. Sebbene i valori così ottenuti non abbiano un grado di attendibilità molto elevato, credo però che, trattandosi di sostanze le quali non hanno poi solventi impiegati una affinità chimica speciale, e non essendo molto grande la differenza fra le densità del solvente e della soluzione più concentrata, le densità calcolate possano in prima approssimazione servire allo scopo. Le determinazioni delle densità sono state fatte col mezzo di un picnometro di Sprengel, per il benzolo e le soluzioni benzoliche alla temperatura di 9°.5, per l'acido acetico e le soluzioni acetiche a quella di 20°; in ogni caso poi le densità sono riferite all'acqua presa alla medesima temperatura. I valori delle densità dei solventi, in queste condizioni, sono stati trovati:

per il benzolo  $d = 0.8895$   
 per l'acido acetico  $d = 1.0520$ .

Per il calcolo dei pesi molecolari sono stati presi, come abbassamenti molecolari, i valori precedenti divisi ciascuno per la densità dei solventi rispettivi (2).

Nel quadro seguente sono omessi gli abbassamenti termometrici i quali si trovano sulle linee corrispondenti del quadro precedente.

*Pirrolo.*

a) soluzione benzolica:

	densità	concentrazione	coefficiente	peso molecolare
I.	0.8898	0.324	0.617	89
II.	0.8900	0.624	0.617	89

(1) Zeitschrift für Phy. Chemie II, 493.

(2) Questo è stato fatto anche da Beckmann (loco citato).

III.	0.8903	0.916	0.661	89
IV.	0.8904	0.974	0.605	91
V.	0.8905	1.131	0.614	89
VI.	0.8908	1.537	0.611	89
VII.	0.8910	1.792	0.608	90
VIII.	0.8925	3.279	0.591	93
IX.	0.8925	3.368	0.588	93
X.	0.8942	5.079	0.574	95
XI.	0.8965	7.616	0.550	101

## b) soluzione acetica :

I.	1.0518	0.385	0.571	64
II.	1.0516	0.611	0.556	66
III.	1.0513	1.164	0.549	67
IV.	1.0490	4.783	0.545	67
V.	1.0476	7.705	0.536	69
VI.	1.0431	12.967	0.532	69
VII.	1.0402	16.548	0.531	69
VIII.	1.0290	27.365	0.53	69

*N-Metilpirrolo.*

## a) soluzione benzolica :

	densità	concentrazione	coefficiente	peso molecolare
I.	0.8895	0.216	0.694	79
II.	0.8897	0.771	0.687	80
III.	0.8899	1.842	0.684	80
IV.	0.8902	3.106	0.685	80
V.	0.8905	4.437	0.687	80
VI.	0.8908	5.468	0.689	80

## b) soluzione acetica :

I.	1.0510	0.867	0.461	80
II.	1.0490	1.929	0.451	81
III.	1.0460	4.528	0.435	85
IV.	1.0400	7.716	0.432	85
V.	1.0388	8.415	0.429	86
VI.	1.0235	16.349	0.417	88
VII.	1.0187	18.139	0.416	88

*N-Etilpirrolo.*

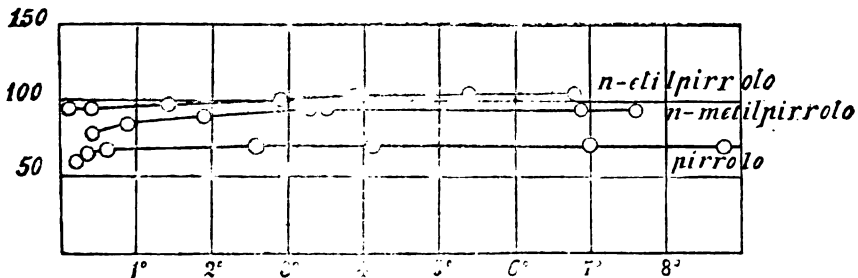
## a) soluzione benzolica:

	densità	concentrazione	coefficiente	peso molecolare
I.	0.8895	0.319	0.626	88
II.	0.8896	1.034	0.618	89
III.	0.8896	1.090	0.614	89
IV.	0.8897	2.057	0.622	88
V.	0.8899	3.677	0.620	88
VI.	0.8900	4.756	0.622	88
VII.	0.8901	5.400	0.625	88
VIII.	0.8902	5.937	0.626	88

## b) soluzione acetica:

I.	1.0516	0.260	0.384	96
II.	1.0502	1.169	0.384	96
III.	1.0460	3.679	0.380	97
IV.	1.0383	7.864	0.372	99
V.	1.0330	10.569	0.367	100
VI.	1.0297	14.950	0.359	103
VII.	1.0136	189.33	0.341	108

Il seguente disegno dimostra come si modifichi l'andamento delle curve precedenti quando le concentrazioni vengono riferite a volumi eguali di soluzioni:



Mi riservo di determinare i punti di congelamento delle soluzioni di altri derivati del pirrolo e particolarmente di qualche omologo del pirrolo per vedere se l'anomalia osservata per quest'ultimo si estenda o no anche ai pirroli superiori.

Padova. Istituto Chimico. 3 febbrajo 1889.



## Sulla diffusione dell'allumina nei vegetali.

Ricerche del Dottor LEONARDO RICCIARDI

Il Dottor Yoshida (1) aveva constatato, pochi anni addietro, la presenza dell'allumina nel lattice del *Rhus vernicifera*.

Lo scorso anno il Dottor L'Hote (2) presentò all'Accademia di Francia una nota sulla presenza dell'allumina nel vino e nel mosto, riservandosi di comunicare in seguito i risultati d'una serie di ricerche da lui intraprese.

Il Dottor L. Gabba (3), parlando dell'analisi dei vini, scrisse quanto segue fin dal 1881: " Non ci dilunghiamo nel descrivere la ricerca e il dosamento dell'allumina nei vini, perchè ogni analitico può immaginarsi quale sia il modo da seguirsi; solo avvertiamo che un po' d'allumina non manca nel vino; però non supera 0, 01 per 100 „. Ma ancora prima dei precedenti il Vauquelin avea constatato la presenza dell'allumina nel vino, ed in seguito il Filhol avea riportato nella composizione di molti vini l'allumina allo stato di tartrato.

Il L'Hote indica le seguenti quantità di allumina da lui riscontrate nei vini rossi di Bourgogne (non gessato) grammi 0, 620; du Cher grm. 0, 036; de Touraine (Vouvray) grm. 0, 000; di Spagna grm. 0, 016; di Sicilia grm. 0, 012; de l'Aude grm. 0, 016; vino preparato nel Laboratorio grm. 0, 012; de Roussillon (gessato) 0, 032.

L' A., avendo analizzato vini puri o gessati, conchiuse che in ambo i casi il vino contiene una certa quantità di allumina. Inoltre, per dimostrare che l'allumina fa parte integrante dei singoli componenti dell'uva, ne determinò la quantità contenuta nelle ce-

(1) Chem. Soc. t. 43, pag. 481 e le Stazioni sperimentali Agrarie Italiane. Vol. XIV-fas. I, pag. 102. Roma 1888.

(2) Comptes rendus t. 104, pag. 853.

(3) Trattato di analisi chimica ec. ec. Vol. II pag. 514—Milano 1881.

neri dei semi, e trovò che 479 grammi di semi contengono grm. 0, 013 di allumina.

Non appena venni a conoscenza del lavoro del Dottor L'Hôte volli fare pure io delle ricerche sopra alcune sostanze vegetali, e scelsi allora le foglie di tabacco e gli agrumi coltivati in Italia per vedere se nelle ceneri vi era o pure no allumina.

Intanto, a proposito del tabacco, il Dottor Hertwig (1), analizzando i tabacchi dell'Avana e dell'Annover, ebbe a constatare la presenza dell'allumina nelle ceneri; ma non ne determinò la quantità e pubblicò i seguenti risultati:

Fosfati di calcio, di magnesio, di ferro, di manganese e di allumina

Tabacco dell'Avana

Tabacco dell'Annover

9, 04 %

17, 95 %.

Quindi le mie ricerche sui tabacchi italiani ebbero di mira speciale di determinare non solo la presenza dell'allumina, ma pure la quantità. Infatti, avendo analizzato alcuni tabacchi coltivati in una mia proprietà in Cava dei Tirreni, trovai che ogni cento parti di ceneri contengono circa grm. 2 di allumina. Ne trovai pure negli agrumi, ma per quel riguardo che non sempre si suole usare, ne ho taciuto per un anno i risultati, perchè non intendevo di anticipare pubblicazioni sopra un argomento iniziato così bene da altri.

La recente pubblicazione del Dottor Yoshida (2) sulla presenza dell'allumina nei vegetali, mi fa uscire dalla riserva, rendendo di pubblica ragione i risultati ottenuti da me nel passato anno e in questi ultimi mesi.

Pochi anni addietro si riteneva e si ammetteva che l'allumina non entrasse a far parte dei componenti minerali delle fanerogame, e che era stato solamente constatata nelle ceneri dei Licopodii.

(1) Chevallier et Baudrimont. Dictionnaire des alterations etc. pag. 1132-Paris 1878.

(2) Chem. Soc. t. 51. pag. 748.

Grandeau nel 1879 (1) pubblicò che l'allumina entra solo accidentalmente a far parte delle ceneri dei vegetali.

Il Delesse (2) nel 1881 intraprese delle ricerche sull'influenza del terreno, sulla composizione delle ceneri dei vegetali e ne dedusse che l'allumina non concorre con gli altri elementi alla nutrizione delle piante.

Il Dottor Yoshida, avendo analizzato i piselli, i fagioli, il grano, il riso, l'orzo, la segala, il miglio ecc., provenienti dai terreni dei dintorni di Tokio (Giappone), terreni vulcanici e per conseguenza alluminosi, pare sia venuto alla conclusione che dipende dalla condizione *sine qua non* del terreno alluminoso, perchè le piante ne assorbono.

Nei lavori antichi non trovo altre indicazioni sulla presenza dell'allumina nelle piante che nelle analisi riportate dal De Saussure (3) ed in quelle del Malaguti e Durocher (4).

Da quanto ho succintamente riportato, risulta che prima Yoshida e poi L'Hôte indicarono la quantità di allumina contenuta nelle ceneri dei vegetali, mentre il Will e Fresenius (5) stabilirono, pochi anni addietro, la composizione media delle ceneri del tabacco d'Ungheria senza indicare affatto l'allumina, la quale è stata da me ritrovata nelle foglie del tabacco, coltivato in Italia, come ho detto di sopra.

Nel riprendere questo lavoro non ho voluto soddisfare soltanto alla curiosità di cercare l'allumina nelle piante coltivate in Italia, ma ancora per determinare la composizione chimica delle rocce, che in seguito alla loro disgregazione formarono il terreno agrario, in cui si coltivano le piante da me analizzate e per vedere pure come si distribuiva l'allumina nelle singole parti delle piante.

Trovandomi ora in una contrada eminentemente calcarea, qual'è il versante delle Murge, bagnato dall'Adriatico o propriamente i dintorni di Bari, ove il terreno è costituito geologicamente da formazioni cretacee e terziarie, ho osservato che il terreno colti-

(1) Chimie et Physiologie ecc. pag. 157—Paris 1879.

(2) Bull. de la Soc. national d'Agr. 1881.

(3) Recherches Chimiques sur la végétation pag. 315.

(4) Ann. de Chim. et de phys. (3) — t. LIV. pag. 257. 1858.

(5) Chevallier ecc.—opera citata—pag. 1131.

vabile di questa parte delle Puglie si è formato dalla disgregazione di una argilla pliocenica, piuttosto marnosa che si rinviene abbondantemente a Ruvo ed in altri paesi della Provincia, da una roccia calcarea compatta dell' *epoca cretacea*, che si sovrappone ai banchi di Dolomite del Giurese (1), e di un' ocra molto ricca di sesquiossido di ferro. .

L'argilla marnosa ha la seguente composizione centesimale :

Argilla . . . . .	66, 74
Carbonato di calcio	21, 60
Carbonato di magnesio	2, 56
Acqua a + 115°	3, 67
Acqua al calor rosso	4,36
Perdita	1,07
	<hr/>
	100,00

*Composizione complessiva dell' argilla di Ruvo.*

Anidride silicica	45,30
— carbonica	10,50
— fosforica	0,32
— solforica e cloro	tracce
Ossido di alluminio	14,20
— ferroso-ferrico	6,57
— di manganese	0,32
— di calcio	12,30
— di magnesio	1,56
Alcali (per differenza)	0,90
Acqua al calor rosso	8,03
	<hr/>
	100,00

D=2, 24 a+18°C.

(1) Dottor A. Jatta — Appunti sulla Geologia e Paleontologia della Provincia di Bari pag. 50 Trani 1888.

*Composizione della roccia calcarea di Ruvo.*

Carbonato di calcio	89,57
Carbonato di magnesio	10,07
Parte insolubile nell'HCl	0,36
	<hr/>
	100,00

D=2,623 a+16°C.

*Composizione centesimale dell' Ocra.*

Anidride silicica	41,71
— fosforica	0,75
— solforica e cloro	tracce
Ossido di alluminio	20,28
— ferrico	13,03
— di manganese	0,41
— di calcio	3,59
— di magnesio	2,62
Acqua al calor rosso	17,02
Alcali (per differenza)	0,59
	<hr/>
	100,00

D=2,14 a+18°C.

Stabilita la composizione chimica delle rocce che costituiscono il terreno dei dintorni di Bari, di Santo Spirito, di Mola, di Bionto, di Ruvo ecc., dove si coltivano le piante che mi hanno fornito la materia prima (grazie alla squisita cortesia del mio egregio amico signor Dottor Antonio Jatta, che non ha risparmiato nulla per favorirmi gentilmente buona parte dell' occorrente) intrapresi delle ricerche sopra le singole parti delle piante che passo ad indicare.

Le mie ricerche addimostrarono, innanzi tutto, un fatto veramente importante in quanto all' assimilazione dell' allumina dalle

piante; esso ò che nei terreni calcarei, dove l'allumina non è certo nelle proporzioni che si rinviene nei terreni argillosi o vulcanici, la stessa allumina pare si trovi più assimilabile. E di fatti, avendo analizzato le ceneri dei tralci delle viti che crescono in terreni fortemente argillosi (a); fortemente calcarei (b) e mediocremento calcarei (c), ho trovato le seguenti quantità di allumina per ogni cento parti di ceneri:

(a) grammi	0,850
(b) „	0,810
(c) „	1,140

Da queste cifre si deve dedurre che l'allumina trovasi in condizione di maggiore assimilabilità nei terreni mediocremento calcarei, e meno nei terreni fortemente argillosi e calcarei; di questi due poi riesce più assimilabile nel terreno argilloso che nel calcareo. Quindi la natura alluminosa del terreno non ha alcuna influenza sul fenomeno dell'assimilazione dell'allumina. Ulteriori ricerche che mi riservo di fare potranno fornire maggiori schiarimenti, per la fisiologia delle piante, intorno a questo argomento.

Come si distribuisce l'allumina nelle singole parti delle piante? Presi ad esaminare le ceneri del tronco e dei rami di manderini, delle foglie, delle bucce e dei semi (1) ed ebbi i seguenti risultati:

Allumina in cento parti di ceneri		
Tronco e rami	gram.	0,218
Bucce e semi	„	0,093
Foglie	„	0,022

Nei frutti di fico d'India e nei fillodi trovai le seguenti quantità di allumina per ogni 100 parti di ceneri:

	Bari	Catania
Frutto intero del fico d'India	gram 0,063	0,092
Fillodio	„ 0,148	0,167

(1) Coltivati nei dintorni di Bari e mi furono gentilmente offerti dal Chiarissimo Prof. Dottor Giuseppe De Nicolò.

La lava del 1669 dei dintorni di Catania, dove vegeta il fico d'India, ha la seguente composizione chimica (1):

Anidride silicica	49,27
— titanica	0,75
— solforica	0,05
— fosforica	1,21
Ossido di alluminio	16,33
— ferrico e manganoso	4,79
— ferroso	7,78
— di calcio	12,53
— di magnesio	4,52
— di potassio	0,79
— di sodio	1,65
	99,65

$$D = 2,839$$

Le bucce secche ed il mandorlo delle mandorle, coltivate nei dintorni di Bari, mi dettero le seguenti quantità di allumina per ogni cento parti di ceneri:

Bucce	gram.	0,695
Mandorlo	gram.	0,138

Nella siliqua e nei semi della *Ceratonia siliqua* obbi le seguenti quantità di allumina da ogni cento parti di ceneri:

		Bari	Catania
Polpa della siliqua	gram.	0,503	0,607
Semi del carrubo	"	0,062	0,064

Le carrube favoritemi gentilmente dall' egregio collega signor Prof. T. Curatolo, furono raccolte da una pianta che vegeta su terreno formatosi dalla disgregazione della lava Etna dei dintorni di Catania (Ognina).

(1) LEONARDO RICCIARDI — *Sulla composizione chimica di diversi strati della lava del 1669.* — Gazzetta chimica italiana, pag. 478 vol. XII.

Questa lava ha la seguente composizione chimica (1):

Anidride silicica	50,23
— titanica	0,31
— solforica	0,08
— fosforica	3,16
Ossido ferroso-ferrico	10,48
— di manganese	0,52
— di alluminio	15,55
— di calcio	11,73
— di magnesio	5,09
— di potassio	0,51
— di sodio	2,78
Perdita	0,45

---

100,89

D = 2,811

Le foglie del tabacco e i manderini, coltivati a Cava dei Tirreni, in un terreno misto di detriti della calcarea Appenninica e delle proiezioni del Vesuvio e dei Campi Flegrei, mi dettero per ogni cento parti di ceneri le seguenti quantità di allumina:

Tabacco	gram.	2,151
Bucce e semi del manderino	gram.	0,121

I manderini ed il tabacco di Cava dei Tirreni si coltivano in terreni, misti calcareo-vulcanici, perchè alla loro formazione concersero la calcarea Appenninica che ha la seguente composizione (2):

	(a) varietà chiara	(b) " fasciata	(c) " oscura
	(a)	(b)	(c)
Ossido di calcio	34,84	32,64	33,84
Ossido di magnesio	18,09	20,38	18,64
Anidride carbonica	47,15	47,02	47,16
Residuo insolubile nell'HNO <sup>3</sup>	—	—	0,47
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,08	100,04	100,11

(1) LEONARDO RICCIARDI. — *Ricerche chimiche sulla lava dei dintorni di Catania*. Gazzetta Chimica Italiana pag. 150-1881.

(2) Idem. *Le rocce calcaree della Provincia di Salerno*. — *Gaz. Chimica Italiana* pag. 133, vol. XII



ed i detriti vulcanici, provenienti dalle conflazioni vulcaniche del Vesuvio e dei Campi Flegrei, i quali dettero all'analisi chimica la seguente composizione (1 e 2):

	(1)	(2)
Anidride silicica	63,14	52,26
— fosforica	0,09	0,94
— solforica	—	0,22
Cloro	—	0,42
Ossido di alluminio	17,34	16,99
— ferrico	4,10	2,13
— ferroso	0,76	5,22
— di calcio	5,91	6,64
— di magnesio	2,57	1,86
— di potassio	3,89	8,83
— di sodio	1,58	1,63
Perdita	—	3,33
	99,38	100,47

Dai risultati analitici di sopra riportati se ne deve dedurre che l'allumina entra a far parte delle ceneri di tutti i vegetali, e, come corollario delle mie ricerche, deve ammettersi, in quanto alla distribuzione nelle singole parti d'una pianta che l'allumina è più abbondante nel tronco e nei rami e meno abbondante nelle bucce e nei semi e meno ancora nelle foglie, almeno del mandarino.

Nella siliqua della carruba l'allumina è più abbondante nella polpa che nei semi; come nelle bucce del mandorlo se ne rinviene una quantità maggiore in confronto a quella che si riscontra nel mandorlo. Inoltre nei vini delle Puglie si rinviene, in media, una quantità di allumina corrispondente a grammi 0,022 per ogni litro.

(1) LEONARDO RICCIARDI. *I tufi vulcanici del Napolitano*.—Atti dell'Acc. Gioenia di Catania § III, vol. XVIII, pag. 42. — 1885.

(2) Idem. *Sulla comp. chimica delle pomici vesuviane, raccolte sul monte Sant'Angelo* (Cava) Gaz. Chim. Ital. pag. 132 vol. XII.

Nei lupini bianchi allumina grammi 0,042 per ogni conto parti di ceneri. Nelle ceneri di tutte le piante sopraindicate e del vino ho trovato costantemente il manganese.

Il metodo da me tenuto nella ricerca dell'allumina nelle ceneri dei vegetali è il seguente. Preparate le ceneri della parte della pianta che volevo studiare, in una muffola di Wiesnegg, le trattavo con una soluzione diluita di acido nitrico e, la soluzione ottenuta, l'evaporavo a bagno maria, fino a consistenza sciropposa. Lasciavo raffreddare, umettavo il residuo con poche gocce di acido nitrico concentrato e riprendevo il tutto, dopo una mezz'ora, con acqua bollente. Raccoglievo nel filtro la silice, ed al filtrato aggiungevo leggero eccesso di *reattivo bismutico* (1) e facevo bollire, rimuovendo continuamente per evitare sussulti; filtravo, lavavo il fosfato normale di bismuto ( $\text{Bi PhO}_4$ ) con acqua fredda, leggermente acidificata con acido nitrico, e nel liquido filtrato facevo gorgogliare eccesso di Acido Solfidrico per precipitare il bismuto. Raccoglievo e lavavo il solfuro di bismuto; ed alla soluzione aggiungevo ammoniacca e solfuro d'ammonio. Scaldavo fino all'ebollizione, raccoglievo il precipitato, lo scioglievo in acido cloridrico, vi aggiungevo leggiero eccesso di una soluzione concentrata di acido tartarico, neutralizzavo con ammoniacca, riprecipitavo col solfuro d'ammonio il ferro, e la massima parte del manganese e facevo bollire. Raccoglievo nel filtro i due solfuri ed evaporavo il filtrato prima a bagnomaria e poi a bagno di sabbia; quindi calcinavo il residuo. Riprendevo il residuo salino con acido cloridrico e dalla soluzione precipitavo l'allumina con l'ammoniacca in presenza di cloruro d'ammonio. Raccoglievo il precipitato nel filtro, lavavo, essicavo e pesavo.

Ringrazio pubblicamente l'Egregio giovane Farmacista Signor Alfonso Emmanuele, che dal mese di Novembre assiduamente e diligentemente frequenta il Laboratorio chimico a me affidato.

Bari, Febbraio 1889.

---

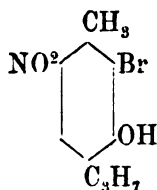
(1) Grammi 68,45 di nitrato bismutico sciolti in grm. 200 di acido nitrico  $d=1,25$  e la soluzione si porta con acqua distillata ad un litro.

**Sulla costituzione del Bromonitrotimol — del Dinitrotimol —  
del Dinitroamidocimene — del Dinitrocimene e degli  
isomeri Cloro e Bromotimochinoni;**

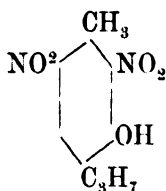
di G. MAZZARA

2.<sup>a</sup> MEMORIA

Nella precedente nota (1) descrivendo le ricerche per le quali dimostravo che il gruppo  $\text{NO}_2$  nel Bomonitrotimol non si trova al posto *orto* rispetto all'ossidrile, davo a questo Bromonitro derivato la formola di costituzione:



ed al Dinitrotimol quella



Le considerazioni che mi hanno indotto a stabilire per questi due derivati le suesposte formole e che fanno oggetto della presente nota sono le seguenti:

I. che facendo agire sul Nitrotimol il Bromo si ottiene un Nitrobromoderivato identico a quello che si forma nitrando il *para*-bromotimol.

La formazione in ambedue i casi dello stesso prodotto non si può spiegare se non ammettendo che per l'azione dell'acido nitrico sul Bromotimol il gruppo  $\text{NO}_2$  sposti il Bromo occupandone la posizione;

(1) Gazzetta Chimica, t. XIX, p. 61.

II. che nel Bromonitroderivato il gruppo  $\text{NO}_2$  trovisi al posto *para* può anche dedursi dal fatto che il corrispondente Amidobromotimol come è stato già menzionato in questa "Gazz. Chim. t. XVI, pag. 196", dà con acido nitroso un Bromotimochinone il quale ha i due atomi d'ossigeno rispettivamente al posto *para*;

III. che il gruppo  $\text{NO}_2$  nel Nitrobromotimol vada realmente ad occupare il predetto posto *para*, può rilevarsi anche da questo, che per l'azione dell'acido nitrico sul Nitrobromotimol si forma Dinitrotimol il quale ha i due gruppi  $\text{NO}_2$  fra di loro in posizione *meta*; la quale posizione non si potrebbe avere se uno dei detti gruppi, e certamente il primo, non si trovasse al posto *para*;

IV. che in fine il Bromonitrotimolato di etile, scaldato con  $\text{NH}_3$  alcoolica, si comporta come un metabromonitroderivato; e per trovarsi il Bromo al posto *meta* rispetto al gruppo  $\text{NO}_2$  deve questo ultimo trovarsi al posto *para* rispetto all'ossidril.

Le esperienze qui sotto descritte sono, a mio parere, sufficienti a confermare quanto ho detto.

*Azione dell'ammoniaca alcoolica  
sul Nitrobromotimolato di etile e sul Dinitrotimolato di etile.*

L'etere etilico del Nitrobromotimol scaldato per 14 ore a 180-190° non subisce veruna alterazione, mentre il Dinitrotimolato di etile con un riscaldamento di 10 ore, alla stessa temperatura, mostra, all'apertura dei tubi, che si è generata una forte tensione. Il prodotto della reazione, liberato dall'eccesso di  $\text{NH}_3$ , diede, cristallizzato dall'alcool diluito, per separarlo da un pò di resina, delle grosse tavole prismatiche di un colore giallo-scuro, che ridotte in polvere offrono una colorazione parimenti gialla, ma tendente leggermente al verde. Questa sostanza fonde a 113-115° rammollendosi a 108°.—È poco solubile nell'etere di petrolio e nell'acqua calda, dalla quale, raffreddandosi, si separa in piccole laminette. Esse col vapor d'acqua si volatilizzano difficilmente.

—All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,4093 di sostanza diedero Gr. 0,7642 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,2147 di  $\text{H}_2\text{O}$ ;

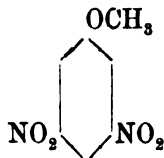
Gr. 0,5208 di sostanza  $\sqrt{\frac{743,326}{12^2}}$  diedero di N cmc. 76, 1;

$\sqrt{\frac{760}{0^2}}$  cmc. 71,2907;

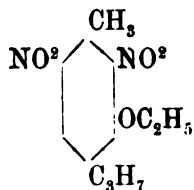
Vale a dire in rapporti centesimali.

Trovato	Calcolato
C = 50,91	50,20
H = 5,83	6,44
N = 17,19	17,67

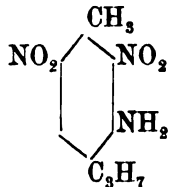
Secondo le ricerche di Bautlin (1) è solo il Dinitrofenato metilico della seguente formola:



che dà, scaldato con  $\text{NH}^3$  alcoolica, una Dinitroanilina. Il Dinitrotimolato etilico ha quindi la struttura

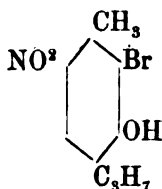


ed il nuovo Dinitroamidocimene quella

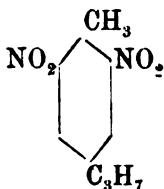


(1) Berichte, t. VIII p. 21, t. XI p. 2104.

Il Dinitrotimol si ottiene nitrando il Bromonitrotimol; l'etere etilico di quest'ultimo a sua volta si comporta come un metabromonitroderivato, il che ci viene a confermare la formola di costituzione

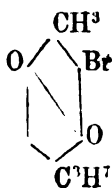


e per Dinitrotimol quella data sopra. Il Dinitroamidocimene, trattato con alcool contenente nitrito d'etile, dà un prodotto che passa lentamente, col vapor d'acqua, sotto forma di un liquido giallo che ben presto si rapprende in cristalli. Essi spremuti colla carta bibula per separarli da un po' di sostanza oleosa che li accompagna si depongono dall'alcool diluito sotto forma di laminette romboidiche fusibili a 54° — Questo Dinitrocimene sembra identico a quello ottenuto da Kraut, il quale deve avere perciò la formola di costituzione



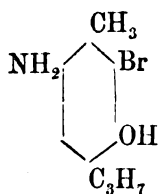
Ritornero fra breve su questo derivato per confermarne l'identità.

#### *Bromotimochinone*

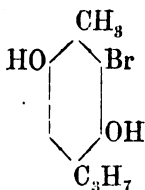


In questa Gazz. Chim. t. XVI p. 196 è stato detto che il cloridrato di Amidobromotimol dà un Bromotimochinone fusibile a 48°, il quale con  $\text{SO}_2$  si trasforma in Bromoidrotimochinone fusibile a 52-53°.

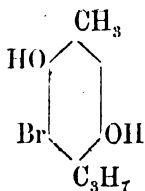
Dal solfato dell' Amidobromotimol, proveniente dalla riduzione del Nitrobromotimol ottenuto nitrando il Parabromotimol ho preparato, per l'azione del nitrito potassico, come era da aspettarsi lo stesso Bromotimochinone fusibile a 48 e trasformabile in Bromoidrotimochinone fusibile a 52-53°. Questo Bromotimochinone provenendo dal Bromoamidotimol



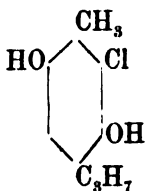
non può avere che la suesposta formola ed il Bromoidrotimochinone, fusibile a 52-53°, evidentemente quella



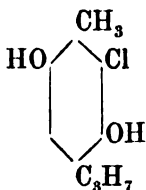
Schniter un anno dopo la mia citata comunicazione in una memoria sopra gli isomeri Bromo e Clorotimochinoni, inserita nei Berichte der deut. chem. Geselsch. t. XX p. 1316, descrive un Bromoidrotimochinone fusibile a 53°, dal quale si ottiene un Bromotimochinone fusibile a 45°. — L'autore dà al Bromoidrotimochinone la formola



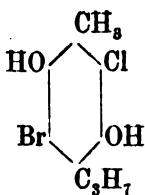
dandogli così una costituzione diversa dal Cloroidrotimochinone pel quale stabilisce la formola



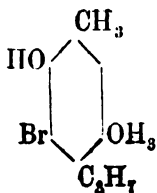
L'autore per ispiegare la formazione dello stesso Clorobromoidrotimochinone facendo agire sul Timochinone prima HCl e poi HBr ammette che: *hierbei nicht eine und dasselbe Wasserstoffatom durch dass zunächst eingeführte Halogen vertreten wird, sondern dass gerade das bei zuerst erfolgter chlorirung intact bleibende Atom durch Brom zunächst ersetzt wird und umgekehrt.* — Così mentre l' HCl agendo sul Timochinone produce un Cloroidrotimochinone della formola



il quale, ossidato, ed in seguito trattato con HBr, si converte in

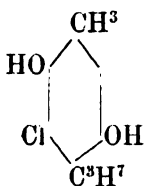


l'HBr nel Timochinone non sostituisce col suo alogeno lo stesso atomo d'idrogeno spostato dall'alogono dell'HCl, ma dà origine ad un Bromoidrotimochinone



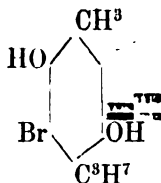


il quale ossidato e poi trattato con HCl produce lo stesso sopracitato Clorobromoidrotimochinone. Schniter attribuisce ai due atomi di H del Timochinone questo diverso comportamento di sostituzione cogli alogeni, fondandosi principalmente sul fatto che dal suo Bromotimochinone fusibile a 45°, e che differirebbe perciò di soli tre gradi dal mio, ma che viene generato da un Bromoidrotimochinone fusibile alla stessa temperatura del mio (53°), si ottiene un Cloroidrobromotimochinone liquido a cui l'autore per differenziarlo dall'altro isomero fusibile a 70° attribuisce la formola



Questo preteso isomero Cloroidrotimochinone oltre alle proprietà fisiche verrebbe anche caratterizzato perchè dà luogo ad un Clorobromochinone e ad un Clorobromoidrotimochinone fusibili a temperatura più bassa dei corrispondenti isomeri derivanti dal Cloroidrotimochinone solido.

Ora la formazione dello stesso Nitrobromotimol (1) facendo agire sul Timol dapprima  $\text{HNO}^3$  e poi Br e viceversa; la coincidenza del punto di fusione fra il Bromoidrotimochinone della formola



(1) L'identità di prodotto, come risulta dalle mie esperienze, si spiega ammettendo che tanto il gruppo  $\text{NO}^2$  quanto il Br vanno sempre, quando ciascuno dei due alla sua volta agisce per primo, ad occupare il posto *para* dell'atomo d'idrogeno rispetto l'ossidrile; e qualora desso posto sia sostituito dal Br allora, per l'azione successiva dell' $\text{HNO}^3$ , il gruppo  $\text{NO}^2$  scaccia il Br formandosi così lo stesso Nitrobromoderivato.

ed il mio: la lieve differenza di tre gradi, da una parte, del punto di fusione, e dall'altra la concordanza delle altre proprietà fisiche del Bromotimochinone di Schniter con quello mio, mi autorizzano a credere :

che l'HCl e l'HBr agendo sul Timochinone vanno a sostituire col loro alogeno lo stesso atomo di H, quello vicino al metile;

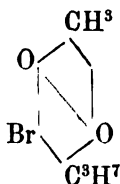
che la formazione di uno stesso Clorobromoidrotimochinone deve spiegarsi ammettendo che nell'azione dell'HBr sul Clorotimochinone il Bromo va al posto dell'H libero, quello vicino al propile; e nell'azione dell'HCl sul Bromochinone il Cl sposta il Br, il quale Br va a sua volta a sostituire l'atomo di H vicino al propile;

che il Bromotimochinone ed il Bromoidrotimochinone di Schniter debbono essere identici ai miei.

Dalla quale identità risulta evidentemente che la diversità di stato fra il  $\beta$ -e l' $\alpha$ -cloroidrotimochinone, come pure l'abbassamento nel punto di fusione che il Schniter rileva nel  $\beta$ cloro $\alpha$ bromotimochinone e nel  $\beta$ cloro $\alpha$ bromotimoidrochinone non sono argomenti sufficienti per chi specialmente ha pratica in questi derivati per considerare i predetti composti come isomeri.

Era stato già da me osservato in questa " Gazz. Chim. XVI p. 196 ", che l'Idrobromotimochinone fusibile a 53° dopo un certo tempo si trasforma in cristalli rossi fusibili a 37°. Ora i  $\beta$ cloro $\alpha$ bromoderivati di Schniter che vengono descritti con *rötherer Nuance* non potrebbero essere prodotti di trasformazione dei corrispondenti  $\alpha$ cloro $\beta$ bromoderivati? — Lo stato liquido del  $\beta$ cloroidrotimochinone non potrebbe forse derivare dalle stesse cause che in alcune preparazioni, anche partendo sempre da prodotto puro e della stessa provenienza, fanno mantenere liquidi per parecchie settimane e molte volte per di più, il Bromotimochinone e l'Idrobromotimochinone?

A risolvere questa più che mai ora complicata questione dei Cloro e Bromotimochinoni ho intrapreso delle esperienze onde preparare per altra via un Bromotimochinone della formola



per poterne confermare il punto di fusione  $45^{\circ}$  non che quello del suo idrochinone fusibile a  $53^{\circ}$ .

Sarà allora che si potranno accettare come valide le ricerche sui clorobromotimochinoni fatte nel laboratorio del prof. A. Hantzsch.

Istituto di Chimica - Università di Parma, Aprile 1889.

## Sui derivati solfonici del parapropilmetaclorotoluene.

Nota di GIACOMO CARRARA.

Sul principio del 1887 mi occupavo, nel laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Padova, di uno studio sui tiosolforici, diretto allo scopo di ottenere i tiocloroderivati ed i tiosolfoacidi.

Avevo già ottenuto dei solfoacidi facendo agire l'anidride solforica, e diversi prodotti clorurati per l'azione del cloro. La piccola quantità dei primi però m'impedì di continuarne lo studio, e pei secondi trovavo enormi difficoltà, giacchè mi si decomponivano nella distillazione, anche a pressione ridotta, con abbondantissimo sviluppo di cloruro di solfo.

Ero a questo punto, quando dovetti sospendere il lavoro per ragioni indipendenti dalla mia volontà.

Riprendendolo più tardi, pensai di arrivare ai tiosolfoacidi e ai tiocloroderivati, per via indiretta. E cioè fondendo prima con solfuro potassico il clorosolfoacido del cimene e riducendo poi il prodotto così ottenuto

Occorrevami perciò di studiare i clorosolfoacidi del cimene.

Preparai il clorocimene puro, partendo dal timol e facendovi agire il percloruro di fosforo come già Fileti e Crosa (1) avevano fatto.

Ottenni poi il solfoacido facendo gocciolare nel clorocimene, posto in un pallone con refrigerante ascendente, la cloridrina solforica, come Paternò e Canzoneri (2) avevano operato sul bromocimene.

Sopra 70 gr. di clorocimene puro impiegai gr. 48,5 di cloridrina.

La reazione è molto viva ed abbondante lo sviluppo d'acido cloridrico. Il liquido arrossa e si rapprende poi in una massa cristallina rosea. Riscaldai a b. m., fino a cessazione di svolgimento d'HCl. Bisogna evitare il riscaldamento a bagno d'arena, perchè una parte del prodotto va perduto. In queste ultime condizioni non mi fu dato di avere il cloruro del solfoacido.

(1) *Gazzetta Chimica Ital.* Vol. XVI, pag. 287.

(2) *Id.* Vol. XI, pag. 125.

Raffreddata la massa, venne trattata con acqua, dove si sciolse in grandissima parte; restava però una sostanza oleosa giallastra ed una solida cristallina. Queste due sostanze vennero lavate prima con  $H_2O$ ; poi con alcool a  $98^\circ$ , dove la sostanza oleosa gialla si disciolse completamente, lasciando la massa cristallina bianca.

Questa sostanza è insolubile in  $H_2O$  e nella soluzione di KOH al 20 %, si scioglie pochissimo anche a caldo nell'alcool diluito, ed è abbastanza solubile nell'alcool a 98-99 % e nell'etere, dal quale si ottiene cristallizzata in prismi.

È fusibile a  $64^\circ$ . A  $197^\circ$  si volatilizza decomponendosi in parte.

Dopo essere stata lasciata per giorni nel vuoto sull'acido solforico venne analizzata.

Gr. 0.338 di sostanza diedero gr. 0.551 di  $CO_2$  e gr. 0.152 di  $H_2O$ ;

Gr. 0.499 diedero gr. 0.5342 di cloruro d'argento;

Gr. 0.315 diedero gr. 0.3372 di cloruro d'argento e gr. 0.2742 di solfato di bario.

Perciò si ha per 100 :

	trovato			calcolato per $C_{10}H_{12}Cl_2SO_2$
	I	II	III	
Carbonio	44.45	—	—	44.94
Idrogeno	4.99	—	—	4.49
Cloro	—	26.47	26.57	26.59
Solfo	—	—	11.94	11.98

Questa sostanza sarebbe dunque il cloruro del solfoacido della formola  $C_{10}H_{12}ClSO_2Cl$ . La produzione dei cloruri di solfoacidi per l'azione della cloridrina solforica è reazione generale. Paternò e Canzoneri (1) ne ottennero pure tanto, facendo agire il bromocimene con la cloridrina, come nell'azione del percloruro di fosforo sul sale potassico secco dell'acido bromocimensolfonico.

La soluzione acquosa limpida del prodotto della reazione venne neutralizzata con carbonato baritico.

Il filtrato venne cristallizzato frazionatamente dividendolo in 5 porzioni.

(1) Memoria citata.

I cristalli, che si deponevano, erano delle tavolette romboidali, miste a dei prismi obliqui. Anco le porzioni più lontane non mostravano maggior ricchezza di una delle due forme.

Benchè questo fatto del doppio aspetto cristallino fosse stato osservato anche per il bromocimensolfato baritico, e si fosse, per quel caso, riconosciuto trattarsi dello stesso sale, volli accertarmene con altri saggi.

Separai meccanicamente i prismi dalle tavolette escludendo le forme dubbie ed i detriti, e vi determinai di confronto l' $H_2O$  di cristallizzazione, il bario e la solubilità.

*Sale baritico, che aveva l'aspetto di prismi.*

Gr. 1.134 di sale a  $180^\circ$  in corrente d'aria secca perdettero gr. 0.093;

Gr. 0.605 come sopra perdettero gr. 0.048.

Gr. 1.035 di sale anidro diedero gr. 0.3832 di  $SO_4Ba$ ;

Gr. 13.196 di soluzione satura a  $21^\circ$  diedero gr. 0.082 di residuo secco.

*Sale, che aveva l'aspetto di tavolette.*

Gr. 0.818 di sale a  $180^\circ$  in corrente d'aria secca perdettero gr. 0.066.

Gr. 3.885 di sale come sopra perdettero gr. 0.313.

Gr. 0.750 di sale anidro diedero gr. 0.2792 di  $SO_4Ba$ .

Gr. 6.115 di soluzione satura a  $24^\circ$  lasciarono un residuo secco di gr. 0.04.

*Sale baritico, miscuglio di tavolette e prismi come si deponeva.*

Gr. 1.458 di sale in corrente d'aria secca a  $180^\circ$  perdettero gr. 0.113;

Gr. 0.577 di sale non deaificato fornivano gr. 0.1952 di solfato di bario.

Per 100 si ha dunque :

	sale in prismi		sale in tavolette		miscuglio	calcolato per (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ClSO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ba+3H <sub>2</sub> O
	I	II	I	II		
	Acqua di cristallizzazione . . . . .	8.20	7.93	8.06	8.05	7.75
Bario nel sale anidro	21.78		21.78		—	21.67
Solubilità. . . . .	0.62 a 21°		0.66 a 24		—	—
Bario nel sale idrato	—		—		19.88	19.97

Riuscii a far cristallizzare in prismi una soluzione diluita di sale in laminette, lasciandovi cadere qualche cristallo prismatico. La forma prismatica si ha più specialmente dalle soluzioni diluite, mentre da una soluzione satura a caldo per raffreddamento si depongono delle laminette. Questo sale contiene dunque 3 mol. d'H<sub>2</sub>O; esso è molto più solubile nell'alcool diluito che nell'acqua. Infatti:

Gr. 23.926 di soluzione satura a 19.5 nell'alcool a 55 % lasciarono un residuo anidro di gr. 1.338 che porterebbe la sua solubilità a 5.59 per ogni 100 di alcool a 55 %.

#### *Sale di piombo.*

Otteni anche il sale di piombo trattando la soluzione del sale baritico con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrando e neutralizzando il filtrato con carbonato di piombo. Cristallizza in laminette madreperlacee e splendenti; contiene 3 mol. d'H<sub>2</sub>O, come lo indicano le seguenti analisi:

Gr. 4.715 di sale perdettero a 140-145° in corrente d'aria secca gr. 0.342 di acqua;

Gr. 2.902 di sale contenente l'acqua di cristallizzazione, diedero gr. 1.1562 di SO<sub>4</sub>Pb.

Per 100 si ha dunque :

	trovato	previsto dalla formula (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ClSO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pb+3H <sub>2</sub> O
Acqua	7.25	7.15
Piombo	27.20	27.28

Quanto alla sua solubilità è prossima a quella dei sali di bario, perchè

Gr. 21.149 di soluzione satura a 22° diedero gr. 0.146 di residuo, il che significa che 0.66 di sale si scioglierebbero a 22° in 100 d'acqua.

### *Sale d'argento.*

Lo ottenni neutralizzando la soluzione acquosa dell'acido con carbonato d'argento. È un sale che cristallizza con  $\frac{1}{2}$  molecola di acqua, in bellissimi prismi bianchi d'aspetto come d'amiante. Divengono rosei per l'azione della luce e poi anneriscono.

Gr. 1.233 di sale perdettero a 140° in corrente d'aria secca gr. 0.035 ;

Gr. 1.780 di sale, come sopra, perdettero gr. 0.037;

Gr. 0.571 di sale, contenente l'H<sub>2</sub>O di cristallizzazione, diedero gr. 0.168 di argento.

Per 100

	I	II	III	per C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ClSO <sub>3</sub> Ag + $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O
Acqua	2.83	2.07	—	2.47
Argento	—	—	29.42	29.62

Per la solubilità gr. 5.264 di soluzione satura a 24° diedero gr. 0.255 di sale anidro, perciò 5.087 di sale si scioglieranno in 100 d'acqua.

### *Solfoacido.*

Venne ottenuto scomponendo il sale di Pb con l'idrogeno solforato; ed anco estraendolo con etere dalla soluzione acquosa filtrata del sale di bario, addizionato con sufficiente quantità di acido solforico.

Evaporando la sua soluzione acquosa fino a scacciare l'acqua completamente, si solidifica per raffreddamento in una massa cristallina opaca costituita da tanti piccoli prismi bianchi. Se l'evaporazione a b. m. non si protrae e si lascia che la soluzione anche fredda sia un denso sciroppo, dopo parecchi giorni, e specialmente dopo un abbassamento di temperatura verso i + 4°, cristallizza in grossi prismi obliqui a quattro facce, incolori e trasparenti.



Questo solfoacido cristallizza con 3 molecole d' $H_2O$  come l'acido bromocimensorfonico. È solubilissimo nell'acqua, nell'alcool, nell'etere, nella benzina. Nel solfuro di carbonio si scioglie bene a caldo, ma si depone per raffreddamento in piccoli aghetti.

Fonde a  $24^\circ$  quando è idrato, a  $79^\circ$  allorchè è anidro. Il liquido fuso si rapprende per raffreddamento in sottili aghetti. Imbrunisce per un riscaldamento sopra i  $110^\circ$ .

Gr. 0.609 di solfoacido cristallizzato perdettero a  $90-100^\circ$  in corrente d'aria secca gr. 0.108 di acqua;

Cioè per 100 :

trovato

17.73

previsto dalla formula  $C_{10}H_{12}ClSO_3H + 3H_2O$

17.85

Il solfoacido, posto nel vuoto sull'acido solforico, perde le sue tre molecole d'acqua, e le riacquista quando viene lasciato all'aria libera per qualche giorno.

Gr. 0.690 di solfoacido pesato dopo tenuto nel vuoto sull' $H_2SO_4$  sino a costanza di peso, e poi lasciato all'aria libera per 3 giorni; quando furono rimessi nel vuoto sull'acido solforico sino a costanza di pesata; perdettero gr. 0.120 :

Cioè per 100 :

17.39.

#### *Nitro derivato.*

Il solfoacido venne trattato con acido nitrico di densità 1.38, aggiungendo nuove quantità d'acido allorchè questo era evaporato. Questo trattamento venne ripetuto per tre volte, poi si aggiunse acqua e si portò di nuovo a secco, e ciò lo ripetei fino a che tutto l'acido nitrico venne scacciato. Ripresi allora con acqua e trattai la soluzione con carbonato d'argento.

Feci cristallizzare il sale ottenuto, in diverse porzioni; nella prima porzione depostasi osservai un bel sale cristallizzato in aghetti gialli splendenti che deflagrava sulla laminetta di platino. Lo feci ricristallizzare due volte dall'acqua e lo analizzai.

Gr. 0.333 di sale perdettero a  $130^\circ$  gr. 0.015;

Gr. 0.351 di sale contenente ancora l'acqua di cristallizzazione diedero gr. 0.090 di argento.

Per 100 si avrà

per la formula  $C_{10}H_{11}NO_2SO_3Ag + H_2O$

Acqua	4.5	4.3
Argento	25.64	25.80

Sarebbe dunque il sale d'argento dell'acido nitroclorocimensolforico della formula  $C_{10}H_{11} \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Cl \\ SO_3Ag \end{array} \right. + H_2O$

Assieme a questo nitro derivato si sono formati altri prodotti di ossidazione.

Su questi nitroderivati, sui disolfoacidi, che ho già ottenuto, e che sto studiando, come pure sulla loro costituzione, mi riservo di ritornare in seguito.

---

### Sulla colorazione che assumono alcune materie organiche per l'acido solfocianico.

Nota di C. PARENTI.

---

È noto che l'acido solfocianico e i suoi vapori coloriscono molte materie di origine organica, come la carta, il cotone, il sughero, la pelle, ec., in un rosso che può variare dal roseo al rosso carminio. Da Berzelius (1) in poi si trova in molti trattati ripetuto esser quella colorazione dovuta al solfocianato ferrico, che si forma pel ferro contenuto in quei corpi. Miquel (2) invece afferma che quella colorazione è dovuta ad una speciale combinazione dell'acido solfocianico colla materia organica, però che egli la ebbe anche con carta priva assolutamente di ferro. Anch'io ho potuto certificarmi che si ottiene una debolissima colorazione rosea con carta che, dopo incenerata, non dava la reazione coi solfocianati alcalini e coll'acido solfocianico stesso. Ma la ragione di questo

(1) Berzelius, Trattato di Chimica, Napoli, 1838, T. 2.°, pag. 158.

(2) Bulletin, T. XXVI, 1876. 2.° sem., pag. 442.

risultato risiede piuttosto — come vedremo — nel portamento del solfocianato ferrico secco in presenza di acqua, anzichè nella assenza assoluta di ferro nella carta che assume quella colorazione.

Carta buonissima da filtrare fu colorita in roseo esponendola ai vapori dell'acido solfocianico. Senza ripetere i caratteri ch'essa presenta, descritti da Miquel, ne aggiungerò uno importantissimo. L'etere anidro, la benzina, il solfuro di carbonio, il cloroformio non ne alterano il colore. Immergendola nell'acqua, distillata o no, tosto il colore scompare; ma altro portamento presenta allorchè vi si fa agire minime quantità di acqua e nel modo seguente. Si aggiunga una goccia di acqua a due o tre c. c. di etere anidro, si agiti e se ne stilli una goccia su quella carta. Durante l'evaporazione dell'etere si forma una macchia verde chiara, che permane alquanto, per poi diveniré bianca. Il cambiamento di colore è proprio dovuto a quella minima quantità di acqua. Ed è tanto squisita la reazione, che ci si può valersene come mezzo delicatissimo per svelare minime quantità di acqua nell'etere, specie se si pratica il tocco più volte, mano mano che l'etere vaporizza. Un simile portamento presenta quella carta di fronte all'alcool. L'alcool assoluto non altera quella colorazione; ma per verificare ciò, non si deve, dopo aver toccata la carta, lasciarla asciugare all'aria, ma sibbene in recipiente chiuso, chè diversamento l'alcool, attirando l'umidità dall'aria, non tarda ad indurvi la solita macchia di un verde pallido.

Risulta da ciò, che minime quantità di acqua volgono al verde il colore roseo o carminio chiaro delle carte, che, senza pregiudizio della questione, possiamo chiamare all'acido solfocianico; ed anzi questo cambiamento di colore possiamo assumerlo come caratteristico della sostanza colorata stessa, qualunque essa sia.

Ma Miquel, nella sua nota riferita, non accenna ad una esperienza di confronto, che ho creduto conveniente di fare. Quella medesima carta da filtrare, che si coloriva in roseo coi vapori dell'ac. solfocianico, fu tenuta per molti giorni nell'ac. cloridrico puro ed allungato, indi lavata accuratamente, asciugata e seccata. Esposta indi ai vapori dell'ac. solfocianico, essa non si coloriva affatto. Cotone che, come la carta, si coloriva, non si colorisce più dopo averlo lavato con ac. cloridrico. Si può ripetere l'esper-

rienza in diversi modi. Se si pone sulla carta non lavata un poco di solfocianato potassico o mercurico, e vi si stilla qualche goccia di ac. cloridrico concentrato, nessuna colorazione si ha nella regione di contatto, ma tosto apparisce la colorazione rosea all'intorno di essa. Si può sovrapporre a quella carta, e senza toccarla, altra carta non lavata, ed essa diviene uniformemente rosea; ma se vi si sovrappone carta lavata, essa mantiensì bianca perfettamente. Si può anche interporre tra due carte non lavate, e di cui la superiore contiene la misceia ridetta che rende libero ac. solfocianico, un foglio di carta lavata; e mentre il foglio sottostante diviene roseo, quello intermedio rimane perfettamente bianco, nonostante che sia attraversato dai vapori dell'ac. solfocianico. Col cotone lavato e con quello non lavato si ottengono gli stessi risultati; e lo stesso portamento si ha sperimentando coll'ac. solfocianico anidro. Si introduca del solfocianato mercurico secco in un tubo munito di una bolla; in questa si introducano dei ritagli di carta, alcuni di quella non lavata, altri della lavata; si faccia passare una corrente di ac. solfidrico secco, scaldando appena il solfocianato, e si vedrà che i vapori dell'ac. solfocianico coloriscono la carta non lavata, e non alterano punto il bianco dell'altra. Lo stesso può ripetersi col cotone. La pelle pure si colorisce: ma sono in specie i polpastrelli dei diti che si coloriscono intensamente, un po' meno la palma, e nulla affatto la pelle del braccio o di altra parte delicata e pulita.

Questi fatti addimostrano che non dev'essere la materia organica, cellulosa, ec., che contrae una combinazione coll'ac. solfocianico, ma sibbene qualche cosa che l'ac. cloridrico asporta.

D'altra parte ho umettato quella stessa carta che non si coloriva più, dopo lavata, con acqua a cui fu aggiunta una goccia di una soluzione diluitissima di cloruro ferrico, l'ho fatta asciugare e seccare, e l'ho esposta ai vapori dell'ac. solfocianico. Essa assume bentosto il medesimo colore che si ottiene colla carta della medesima qualità, ma non lavata. Se invece di colorirla così, la si umetta coll'ac. solfocianico acquoso, come dice Miquel, allora essa si colorisce; ma durante il tempo che si asciuga non le rimane che una leggiera tinta gialla, dovuta all'acido persolfocianico nel quale così facilmente il solfocianico, si scompone.

Ora, la carta colorita nel modo ridetto, lo è senza dubbio dal solfocianato ferrico. Ebbene, essa ha lo stesso portamento di quella non lavata e trattata direttamente coi vapori dell'acido solfocianico, e soprattutto, minime quantità di acqua, portatevi sopra dall'etere appena acquoso, ne volgono il colore dal roseo al verde.

Non parmi d'altronde attendibile il trovare un carattere differenziale tra la colorazione giallo rossastra che assume la carta imbevuta di una maggior quantità di cloruro ferrico e indi toccata coll'acido solfocianico acquoso, e la colorazione rosea o carminio che assume la carta esposta ai vapori secchi dell'acido solfocianico, per fare di quest'ultima una cosa diversa dalla prima, come fa Miquel; però che nel primo caso tra cloruro ferrico e ac. solfocianico si rende libero acido cloridrico, che, col concorso dell'acqua, facilita la scomposizione dell'acido solfocianico e la formazione del persolfocianico, il cui color giallo altera il roseo o carminio delle tenui quantità di solfocianato ferrico.

Come si spiega poi che incenerendo quella stessa carta che si colorisce *appena* in roseo ai vapori dell'acido solfocianico, non si trovi ferro nelle ceneri, coi metodi ordinari? La ragione risiede nella differenza tra l'operare la reazione a secco, cioè esponendo la carta ai vapori dell'ac. solfocianico, e l'operare nella soluzione anche fortemente cloridrica delle sue ceneri: differenza che muove appunto dalla facilità colla quale l'acqua può alterare minime quantità di solfocianato ferrico come sopra ho riferito.

Dai quali fatti è lecito di concludere:

1.° Che abbenchè talvolta sia accaduto di non trovar ferro nelle ceneri della carta che pur si colorisce coll'acido solfocianico, quella colorazione è dovuta al ferro. Lo stesso dicasi per le altre materie di origine organica, che, al pari della carta, si coloriscono.

2.° Non esistono combinazioni speciali dell'ac. solfocianico colle materie organiche ridette, come crede Miquel, almeno ottenute nelle condizioni già riferite.

3.° La carta al solfocianato ferrico è un reattivo delicatissimo per scoprire minime quantità di acqua nell'etere, e anche nell'alcool, purchè, in quest'ultimo caso, la si faccia asciugare in tubicino chiuso. Il miglior modo di prepararla è quello di mettere in una scodella o in una capsula un poco di solfocianato potassico, ver-

carvi poco ac. cloridrico concentrato, e ricoprirla con uno o due fogli sovrapposti di carta da filtrare di qualità inferiore. Divenuti rosei o carminio — il che dipende dalla qualità della carta — se ne sostituiscono altri, e così via. Si tagliuzza la carta e si conserva in vaso chiuso e all'oscuro.

Modica, R. Istituto tecnico, 12 aprile 1889.

---

**Studio sui Fluossisali di Molibdeno (1);  
del professor FRANCESCO MAURO**

PRIMA MEMORIA

---

1. FLUOSSIPOMOLIBDATI DI POTASSIO E DI AMMONIO.

È noto come il molibdeno, unendosi ad altri elementi, sia capace di dare diverse forme di combinazioni, le quali si possono rappresentare con le formole generali seguenti:  $\text{MoX}_6$ ,  $\text{MoX}_5$ ,  $\text{MoX}_4$ ,  $\text{MoX}_3$ ,  $\text{MoX}_2$ . Le combinazioni  $\text{MoX}_6$  ed  $\text{MoX}_5$  nA sono state distesamente ed accuratamente studiate da molti chimici, sulle altre invece non si hanno finora che poche conoscenze. Io, allo scopo di stabilire il grado di analogia che ha il molibdeno con la famiglia del niobio, con quella del titanio, col cromo ecc., ho intrapreso lo studio delle combinazioni  $\text{MoX}_5$ ,  $\text{MoX}_4$ ,  $\text{MoX}_3$ ,  $\text{MoX}_2$  e particolarmente, per ora, di quelle che si possono riguardare come risultanti dall'unione dei fluoruri metallici con i derivati fluorurati del molibdeno.

*Cenno storico sui composti  $\text{MoX}_5$ .*

Le combinazioni  $\text{MoX}_5$  sono state poco studiate; prima delle mie ricerche si conosceva solo il pentacloruro ed un suo derivato. Il pentacloruro, riguardato da Berzelius (2) e Blomstrand (3) come

(1) Questo lavoro è stato eseguito in gran parte nel Laboratorio del prof. Cannizzaro in Roma, il quale mi ha dato anche tutto il materiale di cui ho avuto bisogno.

(2) Gmelin-Kraut, Anorg. Chem. II (2), 186.

(3) Journ. prakt. Chem., LXXI, 449.

tetracloruro, fu sottoposto a novello esame dal Debray (1) il quale ne riconobbe la vera composizione. In questi ultimi anni i chimici Liechti e Kempe (2), i quali hanno con tanta cura esaminati i composti clorurati di molibdeno, prepararono il pentacloruro purissimo sottoponendo il molibdeno purificato con l'acido cloridrico, all'azione del cloro privo di ossigeno. Esso si presenta in cristalli grigio-neri con splendore metallico, si fonde a  $194^{\circ}$  e si rapprende col raffreddamento in massa cristallina. Bolle a  $268^{\circ}$ . Faccio osservare che il pentacloruro di niobio fonde alla stessa temperatura ( $194^{\circ}$  Rose) e bolle a  $240^{\circ},5$ . Il pentacloruro di molibdeno fuma all'aria e, attirando l'umidità, si converte in un liquido che passa per molte gradazioni di colore, fino a divenire bruno. Si scioglie nell'acqua e la soluzione, con poca acqua è bruna, con molta è senza colore.

Si conosce anche il composto  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$  ottenuto dal Piutti (3) per l'azione di tre molecole di pentacloruro di fosforo su di una molecola di anidride molibdica in tubi chiusi alla temperatura di  $180^{\circ}$

Con certezza, per quanto io sappia, non si conoscono altri composti di questo grado; e rimane a sapersi ancora se l'ossicloruro violetto e l'ossicloruro bruno siano composti riferibili alla forma  $\text{MoX}_5$  ed  $\text{MoX}_5$ , nA. Dico ciò, perchè i risultati dell'analisi non vanno perfettamente d'accordo con la teoria, come si può vedere in questo prospetto:

*Ossicloruro violetto.*

calcolato per $\text{MoOCl}_3$	trovato (Blomstrand) (4)			calcolato per $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$	
Mo = 43,94	42,33	41,35	42,36	42,39 = 2 Mo	
O = 7,32	—	—	—	10,59 = 3 O	
3Cl = 48,74	48,89	47,19	48,00	47,02 = 6 Cl	

*Ossicloruro bruno.*

		Blomstrand			
2 Mo	45,98	45,39	45,66	—	46,09
3 O	11,50	—	—	—	—
5 Cl	42,52	—	41,32	43,00	41,70

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2, \text{MoOCl}_3$  100,00

(1) Compt. rendus, LXVI, 732.

(2) Ann. Chem. Pharm., CLXX, 344.

(3) Gazzetta chimica italiana, IX, 1879.

(4) Journ. prakt. Chem LXXI, 459.

Prima di terminare questo cenno storico mi restano a dire poche cose sull'ossido azzurro di molibdeno, perchè viene riguardato da alcuni chimici come un pentossido. Il Roscoe p. es., nel suo *Trattato di chimica generale*, ammette l'esistenza del composto  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ , valendosi dell'autorità di Wöhler e Buff (Ann. Chem. Pharm. 110,275). In vero dire i risultati analitici ottenuti da questi chimici parlano in favore della formola  $\text{Mo}_3\text{O}_8$  e non dell'altra  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ . Ecco i loro risultati:

0,500 di sostanza dissecata all'aria, diedero 0,520 di anidride molibdica, ossia 0,347 di molibdeno, e per cento 69,33:

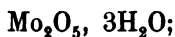
calcolato per $\text{Mo}_3\text{O}_8$	trovato (Wöhler)	calcolato per $\text{Mo}_2\text{O}_5$
3 Mo = 69,23	69,33	70,59 = 2 Mo
8 O = 30,77	—	29,41 = 5 O
<hr/> 100,00		<hr/> 100,00

Anche il Rammelsberg (Pogg. Ann. 127, 290) ha voluto studiare l'ossido azzurro, al quale dà la formola  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ , sebbene le sue analisi si accordino meglio con la formola  $\text{Mo}_3\text{O}_8$ , come si vede in questo prospetto:

calcolato per $\text{Mo}_3\text{O}_8$	trovato (Rammelsberg)	calcolato per $\text{Mo}_2\text{O}_5$
3 Mo = 69,23	70,58 69,81 68,00	70,59 = 2 Mo
8 O = 30,77	— — —	29,41 = 5 O
<hr/> 100,00		<hr/> 100,00

Il Berlin ancora ha ottenuto 69,26 % di Mo e perciò un risultato corrispondente meglio alla formola  $\text{Mo}_3\text{O}_8$ .

Il Rammelsberg (loco cit.) descrive pure il pentossido idrato di molibdeno, al quale dà questa formola:



le sue analisi però parlano in favore di quest'altra:



Ecco i suoi risultati:

calcolato per $\text{Mo}_3\text{O}_8, 5\text{H}_2\text{O}$	trovato (Rammelsberg)	calcolato per $\text{Mo}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$
3 Mo = 56,92	57,61 56,32	58,90 = 2 Mo
8 O = 25,29	— —	24,54 = 5 O
5 $\text{H}_2\text{O}$ = 17,79	18,38 18,66	16,56 = 3 $\text{H}_2\text{O}$
<hr/> 100,00		<hr/> 100,00



Premesse queste notizie storiche sulle combinazioni  $\text{Mo X}_5$  ed  $\text{Mo X}_6$ , nA, passo a descrivere, in questa prima Memoria, i fluossimolibdati di potassio e di ammonio, da me ottenuti per la prima volta.

FLUOSSIMOLIBDATO POTASSICO NORMALE:  $\text{Mo O Fl}_3, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$ .

Son giunto a preparare questo sale con tre metodi diversi:

1) Versando il pentacloruro di molibdeno in una soluzione di fluoridrato potassico. Questo processo è troppo lungo, perchè bisogna prepararsi il molibdeno metallico e poi il pentacloruro.

2) Sciogliendo nell'acido fluoridrico a caldo il biossido di molibdeno idrato (1) e poi aggiungendo alla soluzione di color verde fosco il fluoridrato potassico: per raffreddamento si separa il fluossimolibdato normale, e nell'acqua madre concentrata, che ha color porpora, si genera una sostanza in cristalli anche di color porpora, la quale appartiene per la sua composizione alla formola  $\text{MoX}_3$ , nA. Da tutto quel che ho detto ora risulta che in queste condizioni il composto  $\text{Mo X}_4$  si scinde in un composto  $\text{MoX}_5$  ed in un altro  $\text{Mo X}_6$ . Questa specie di scissione non è nuova per il molibdeno, giacchè si sa che il tetraccloruro ( $\text{MoCl}_4$ ) sotto l'azione del calore si decompone in pentacloruro ( $\text{Mo Cl}_5$ ) e tricloruro ( $\text{Mo Cl}_3$ ).

Si può preparare facilmente anche per elettrolisi nel modo seguente: Si scioglie nell'acido fluoridrico alquanto diluito il fluossimolibdato potassico normale ( $\text{MoO}_3\text{Fl}_3, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$ ) e la soluzione si versa in un crogiuolo di platino, il quale fa da elettrodo negativo; nel liquido poi si sospende un disco di platino, che si mette in comunicazione col polo positivo del generatore. Per il passaggio della corrente il liquido si colora subito in celeste, e ciò indica che il molibdeno della forma  $\text{Mo X}_6$  passa alla forma  $\text{Mo X}_5$ . Facendo passare la corrente per diverse ore, da una soluzione alquanto concentrata, si depositano molti cristalli celesti, laminari.

(1) Io preparo il biossido di molibdeno idrato riducendo con ioduro potassico il molibdato ammonico ordinario  $\frac{3}{7}$ , sciolto nell'acido cloridrico concentrato: si libera in tal modo l'iodio e si ha in soluzione il molibdeno sotto la forma  $\text{MoX}_6$ , dalla quale soluzione, aggiungendo ammoniaca in eccesso, si precipita il biossido di molibdeno idrato, che si raccoglie sul filtro e si lava.

Mi son servito ordinariamente per questa preparazione di una batteria formata con venti elementi della *pila italiana*, quella che si usa per le nostre linee telegrafiche: serve anche bene la batteria di due elementi Bunsen.

Questo sale è di color celeste; si deposita dalla soluzione nell'acido fluoridrico diluito in lamelle estremamente sottili che rassomigliano al fluossitungstato, al fluossiniobato, al fluossimolibdato ed al fluorotitanato di potassio. Per ottenere cristalli misurabili è necessario preparare una soluzione che contenga molto acido fluoridrico. Questi cristalli così preparati sono trasparenti, con lucentezza vitrea, si presentano sempre sottili, in forma di lamine a contorno rettangolare, esagonale e ottangolare.

\* Sistema cristallino: Monoclino;  $a : b : c = 0,99975 : 1 : 1,03200$ ,  
 \*  $\beta = 80^{\circ}56'27''$ . Forme osservate: (100), (010), (001),  $(10\bar{1})$ , (021),  
 \* (111), (110),  $(11\bar{1})$ ,  $(1\bar{1}2)$ . Angoli principali,  $001 : 100 = 80^{\circ}56'$ ;  
 \*  $001 : 10\bar{1} = 129^{\circ}24'$ ;  $001 : 021 = 63^{\circ}52'$ ;  $001 : 111 = 51^{\circ}7'$ ;  $001 :$   
 \*  $110 = 83^{\circ}34'$ ;  $001 : 11\bar{1} = 120^{\circ}9'$ ;  $110 : 1\bar{1}0 = 89^{\circ}16'$ , (E. Scacchi) (1).

Era di qualche interesse sapere se questo composto avesse delle relazioni, per la forma dei cristalli, con i composti analoghi di molibdeno ( $\text{MoO}_2\text{F}_2, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$ ), di tungsteno ( $\text{WO}_3\text{F}_2, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$ ), di niobio ( $\text{NbOF}_3, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$ ) e di titanio ( $\text{TiFl}_4, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$ ) e perciò il prof. Eugenio Scacchi si prese la cura di rifare lo studio cristallografico, dei suddetti sali, col materiale che gli ho fornito meno quello di niobio, il quale è stato già determinato con sicurezza del Marignac (Ann. de Chim. et Phys. [4], 8, 1866, pag. 26 e 27), e di comparare fra loro le rispettive forme cristalline. I risultati avuti da questa comparazione si trovano riuniti nel quadro qui sotto riportato; dal quale si rileva che questi sali cristallizzano nello stesso sistema, e i loro cristalli hanno vari angoli diedri corrispondenti poco diversi fra loro. Vi è quindi molta rassomiglianza fra gli edifici cristallini di questi due composti, che si possono riguardare come geometricamente isomorfi. Vuolsi peraltro far notare che l'isomorfismo esistente fra il fluossimolibdato potassico normale ( $\text{MoO}_2\text{F}_2, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$ ) ed il fluossimolibdato potassico

(1) R. Accad. dei Lincei. Memorie. Serie 4<sup>a</sup>, Vol. IV, 1887, pag. 489.

normale ( $\text{MoOF}_3, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$ ) presenta per noi maggior interesse, giacchè esso ci dimostra che la sostituzione di un atomo di fluoro ad uno di ossigeno non cambia affatto l'edificio cristallino sebbene la forma di combinazione risulti diversa, ed i fluossipomolibdati differiscano in qualche modo per il loro comportamento chimico dai fluossimolibdati, tanto quanto i sali ferrosi dai sali ferrici, i sali mercuriosi dai sali mercurici ecc.

Angoli	Ti $\text{Fl}_3, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$ .	W $\text{O}_2, \text{Fl}_2, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$ .	Mo O $\text{Fl}_3, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$ .	Mo O, $\text{Fl}_2, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$ .	Nb O $\text{Fl}_3, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$ .
001 : 100	81°18'	81°19'	80°56'	76°31'	76°14'
001 : 30 $\bar{1}$	—	—	—	95 54	95 51
001 : 10 $\bar{1}$	129 41	129 06	129 24	128 18	128 34
001 : 021	64 20	64 14	63 52	—	—
001 : 11 $\bar{1}$	51 34	51 36	51 07	—	—
001 : 110	83 48	83 46	83 34	80 23	80 08
001 : 33 $\bar{1}$	—	96 46	—	94 11	94 10
001 : 1 $\bar{1}\bar{1}$	—	—	120 09	—	119 31
111 : 1 $\bar{1}\bar{0}$	88 54	89 26	89 16	88 25	87 52
10 $\bar{1}$ : 33 $\bar{1}$	—	—	—	53 14	53 26
Ti $\text{Fl}_3, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$	a : b : c = 0,9924 : 1 : 1,0405, $\beta = 81^\circ 18'$				
W $\text{O}_2, \text{Fl}_2, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$	= 1,0019 : 1 : 1,0481, = 81 13				
Mo O $\text{Fl}_3, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$	= 0,9998 : 1 : 1,0320, = 80 56				
Mo O, $\text{Fl}_2, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$	= 1,0006 : 1 : 0,9994, = 76 31				
Nb O $\text{Fl}_3, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$	= 0,992 : 1 : 0,980 = 76 14				
E. SCAOCHI.					

Il fluossipomolibdato potassico normale si altera pochissimo all'aria e, dopo molti giorni, prende un color turchino intenso; nell'aria secca, sul cloruro di calcio, perde la massima parte dell'acqua di cristallizzazione, a 100° la perde tutta e diventa di color verde. Calcinato per diverse ore, in presenza dell'aria, lascia svolgere l'acido fluoridrico e si trasforma in molibdato neutro potassico.

Nell'acqua si scioglie decomponendosi, giacchè la soluzione si presenta di color rosso bruno e per non farlo decomporre fa d'uopo aggiungere all'acqua una certa quantità di acido fluoridrico, il quale scioglie a caldo molto fluossipomolibdato potassico, che si

deposita per raffreddamento in massima parte. Si scioglie nell'acido cloridrico e la soluzione presenta una tinta rosso bruna dalla quale si depositano cristalli di cloruro potassico.

Come tutti i composti di questo grado, esso è un forte riduttore; p. es. riduce i sali di argento, di rame, d'oro ecc.

*Analisi.* L'acqua è stata determinata riscaldando il sale a 100°. Il molibdeno ed il potassio sono stati valutati pesando il molibdato potassico ottenuto, per calcinazione in presenza dell'aria, da una quantità nota di fluossisale. Il prodotto della calcinazione è stato anche sottoposto all'analisi, pesando il molibdeno sotto forma di molibdato di argento ed il potassio come solfato.

Sono stati determinati il potere riducente, il molibdeno ed il potassio anche nel modo seguente: Si è sciolto nell'acqua un peso noto di fluossipomolibdato potassico ed alla soluzione è stata aggiunta una soluzione ammoniacale di nitrato di argento; si formava un precipitato bruno, alle volte anche grigio, di argento metallico, il quale, raccolto sopra un filtro, è stato lavato, calcinato e pesato. Il liquido, da cui si era separato l'argento, è stato riscaldato a bagno d'aria in una capsula di platino dolcemente e con cura per evitare spruzzi: sfumata via l'ammoniaca si depositava il molibdato di argento, che è stato raccolto sopra un filtro tarato e poi lavato, disseccato a 100° e pesato. Infine il potassio che si trovava nel liquido filtrato, dal quale si toglieva prima l'eccesso di argento con acido cloridrico o con cloruro di ammonio, è stato determinato in forma di solfato col solito metodo.

La determinazione del fluoro mi ha presentato delle gravi difficoltà, che ho potuto superare servendomi del metodo di S. L. Penfield (1) È necessario mettere nel pallone un poco di dicromato potassico per evitare la riduzione dell'acido solforico.

Il potere riducente è stato anche determinato con una soluzione titolata di permanganato potassico.

Ecco i risultati che si sono avuti adoperando i metodi soprae-nunciati:

(1) Chem. News, XXXIX, 179.

*Acqua, molibdeno e potassio.*

1) Sostanza gr. 0, 7429 diede di acqua 0, 0410 e di molibdato neutro potassico 0,5723, ossia per cento H<sup>2</sup>O 5,51, Mo 31,04, K 25,29.

2) Sostanza gr. 1,2408 diede di acqua 0,6024 e di molibdato neutro potassico 0,9682, ossia per cento H<sup>2</sup>O 5,02, Mo 31,57, K 25,72.

3) Sostanza gr. 1,8474 diede di acqua 0,0990 e di molibdato neutro potassico 1,4516, ossia per cento H<sup>2</sup>O 5,36, Mo 31,67, K 25,79. La detta quantità di molibdato neutro potassico (cioè gr. 1,4516) diede gr. 2,3164 di molibdato di argento (Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>), ossia Mo 0,5938 e per cento 32,01; solfato di potassio 1,0730, ossia K 0,4818 e per cento 26,07.

*Fluoro.*

1) Sostanza gr. 1,1788; ammoniacca  $\frac{N}{4}$  consumata 24,8 cm<sup>3</sup>, da cui si calcola fluoro 0,3634 e per cento 30,80.

2) Sostanza gr. 0,8302; ammoniacca  $\frac{N}{4}$  impiegata 18,1 cm<sup>3</sup>, ossia fluoro 0,2579 e per cento 31,08.

3) Sostanza gr. 1,0096; ammoniacca  $\frac{N}{2}$  consumata 11,2 cm<sup>3</sup>, ossia fluoro 0,3192 e per cento 31,61.

4) Sostanza gr. 1,0574; ammoniacca  $\frac{N}{4}$  impiegata 11,6 cm<sup>3</sup>, ossia fluoro 0,3306 e per cento 31,27.

*Determinazione del potere riducente.*

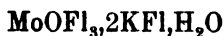
1) gr. 0,3014 di sostanza consumarono 9,4 cm<sup>3</sup> di permanganato potassico  $\frac{N}{10}$ , ossia 2,49 per cento di ossigeno.

2) gr. 0,5461 di sostanza consumarono 33,4 cm<sup>3</sup> di permanganato di potassio  $\frac{N}{20}$ , ossia 2,46 per cento di ossigeno.

3) Sostanza gr. 1, 4360 diede 0,4703 di argento, ossia per cento 32,75.

4) Sostanza gr. 1,3961 diede di argento 0,4745, e per cento 33,98.

Per i risultati delle analisi, a questo composto spetta la formola



		calcolato	trovato (medie)
Mo	96	31,66	31,43
O	16	5,28	—
5Fl	95	31,33	31,19
2K	78,2	25,79	25,60
H <sub>2</sub> O	18	5,94	5,29
<hr/>		<hr/>	
MoOF <sub>3</sub> , 2KFl, H <sub>2</sub> O	303,2	100,00	

*Potere riducente.*

	calcolato	trovato (medie)
Ossigeno	2,64	2,475
Argento	35,62	33,365

**FLUOSSIPOMOLIBDATO POTASSICO ESAGONALE: 3MoOF<sub>3</sub>, 5KFl, H<sub>2</sub>O.**

Questo fluossisale si forma sciogliendo nell'acido fluoridrico il sale precedente e concentrando la soluzione, dalla quale per raffreddamento si deposita.

Esso si presenta in cristalli aciculari estremamente sottili, i quali, esaminati al microscopio, appaiono come prismi a sezione esagonale, con una direzione di estinzione ottica secondo l'asse del prisma. È di color celeste e l'estremità dei prismi hanno ordinariamente colore azzurro intenso. Lucentezza vitrea.

È degno d'interesse far rilevare che anche il niobio forma un sale della stessa composizione (3NbOF<sub>3</sub>, 5KFl, H<sub>2</sub>O) (1), il quale cristallizza pure in forma di prismi esagonali. E dispiacevole però non poterne dimostrare l'isomorfismo, perchè non mi è stato possibile, per quante cristallizzazioni io abbia fatte, e sono state moltissime, avere cristalli tali da poterli far esaminare al goniometro.

Nell'acqua si scioglie decomponendosi nello stesso modo che il sale precedentemente descritto. Come tutti i composti di questo grado ha anch'esso proprietà riducenti.

(1) Annales de Ch. et Phy. (4), 8, 31.

Sotto l'azione del calore a 100° perde di peso, a 230° si sviluppa acido fluoridrico.

*Analisi.* L'analisi quantitativa è stata eseguita adoperando gli stessi metodi, che mi hanno servito per stabilire la composizione del sale precedente. L'acqua è stata determinata nella maniera seguente.

La sostanza pesata è stata mescolata con grande eccesso di carbonato di sodio, calcinato per diverse volte con carbonato ammonico. Il miscuglio è stato introdotto in un tubo di vetro infusibile, piegato a gomito e chiuso da un'estremità. L'estremità aperta si chiudeva con un tappo di gomma a due fori, in uno dei quali si metteva un cannello, che andava fino alla piegatura del tubo, e che si metteva in comunicazione con un apparecchio a disseccare; nell'altro foro s'introduceva un cannello sporgente di qualche millimetro nell'interno ed in comunicazione con due tubi ad U, pieni di vetro pestato bagnato con acido solforico e pesati; il secondo si univa con un tubo a cloruro di calcio in comunicazione con un aspiratore. Montato così l'apparecchio si riscaldava con fiamma a gas l'estremità chiusa del tubo, dove si trovava la sostanza, dapprima dolcemente e poi fino al rosso incipiente: l'acqua veniva assorbita dall'acido solforico.

Ecco i risultati che si sono avuti:

*Potere riducente, molibdeno e potassio.*

1) Sostanza gr. 1,3134; argento precipitato 0,4095 e per cento 31,17; molibdato di argento 1,796 ossia molibdeno 0,4508 e per cento 34,33. Solfato di potassio 0,6994 ossia potassio 0,3140 e per cento 23,90.

2) Sostanza gr. 1,0376; argento precipitato 0,3060 e per cento 29,49; molibdato di argento 1,4252 ossia molibdeno 0,3621 e per cento 35,0. Solfato di potassio 0,5594 ossia potassio 0,2510 e per cento 24,18.

3) Sostanza gr. 1,1126; argento precipitato 0,3477 e per cento 31,25; molibdato di argento 1,5006 ossia molibdeno 0,3831 e per cento 34,43. Solfato di potassio 0,5941 ossia potassio 0,2667 e per cento 23,96.

*Fluoro.*

1) Sostanza gr. 1,0352; ammoniaca  $\frac{N}{2}$  impiegata  $\text{cm}^3$  11,5, da cui si calcola fluoro 0,3275 e per cento 31,66.

2) Sostanza gr. 0,9848; ammoniaca  $\frac{N}{4}$  consumata  $\text{cm}^3$  23,1 da cui si calcola fluoro 0,3291 e per cento 33,42.

3) Sostanza gr. 0,9160; ammoniaca  $\frac{N}{4}$  consumata  $\text{cm}^3$  21,3 da cui si calcola fluoro 0,3335 e per cento 33,13.

*Acqua.*

1) Sostanza gr. 0,9080; acqua 0,0220 e per cento 2,42.

2) Sostanza gr. 1,0532; acqua 0,0258 e per cento 2,45.

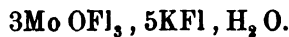
3) Sostanza gr. 1,0478; acqua 0,0242 e per cento 2,30.

*Potere riducente determinato col permanganato potassico.*

1) Sostanza gr. 0,5896; permanganato potassico  $\frac{N}{10}$  impiegato  $\text{cm}^3$  17,8 ossia ossigeno 0,0142 e per cento 2,41.

1) Sostanza gr. 1,0802; permanganato potassico  $\frac{N}{10}$  impiegato  $\text{cm}^3$  32,31 ossia ossigeno 0,0258 e per cento 2,39.

I risultati delle dette analisi conducono alla formola



		calcolato	trovato (medio)
3Mo	288	35,33	34,59
5K	195	23,93	24,01
3O	48	5,89	—
14Fl	266	32,64	32,74
H <sub>2</sub> O	18	2,21	2,39
<hr/>			
3Mo OFl <sub>3</sub> , 5KF1, H <sub>2</sub> O	815	100,00	

*Potere riducente.*

	calcolato	trovato (medio)
Ossigeno	2,94	2,40
Argento	30,61	30,64



**FLUOSSII POMOLIBDATO AMMONICO NORMALE:  $\text{Mo OFl}_3, 2\text{NH}_4 \text{Fl}$ .**

Questo sale si ottiene sciogliendo il biossido di molibdeno idrato nell'acido fluoridrico e poi versando nella soluzione a poco a poco ammoniacca, finchè il color verde fosco della soluzione si cambi in rosso bruno; quindi si versa altro acido fluoridrico, tanto e non più, da avere la soluzione di nuovo di color verde fosco, la quale, concentrata fortemente a dolce calore, lascia depositare per raffreddamento cristalli di fluossipomolibdato ammonico normale.

Si conoscono poche sostanze che cristallizzino così bene e con tanta rapidità come questa; basti dire che una soluzione portata a giusta concentrazione ha dato in meno di un'ora molti cristalli grossissimi e ben terminati.

Si può preparare anche con la corrente elettrica, facendola agire in una soluzione di fluossimolibdato ammonico normale o di fluossimolibdato triammonico (1); tanto in un caso come nell'altro le soluzioni debbono essere sempre fortemente acidificate con acido fluoridrico.

Ho usato lo stesso apparecchio che mi è servito per preparare il fluossipomolibdato potassico normale. In questo caso i cristalli il più delle volte contenevano anche il fluossimolibdato ammonico normale ( $\text{MoO}_3 \text{Fl}_3, 2\text{NH}_4 \text{Fl}$ ) e perciò mi son servito, per avere una riduzione completa, dell'apparecchio usato dal prof. A Piccini (2) nella preparazione del fluotitanito ammonico.

I cristalli di questo composto sono trasparenti, di color celeste, talvolta verdi, con lucentezza e frattura vitrea; lasciati all'aria diventano opachi e prendono un colore azzurro intenso. Per il loro aspetto essi rassomigliano ai composti analoghi di niobio, di tungsteno e di molibdeno nella sua forma limite; infatti essi si presentano tabulari e prismatici e, per le specie di facce, si accordano perfettamente coi suddetti sali specialmente col fluossimolibdato ammonico normale. Mancano le forme a punta di lancia perchè di questo composto non si hanno cristalli in soluzione acquosa.

\* Sistema cristallino: Ortorombico;  $a : b : c = 0,84289 : 1 : 1,01998$ .

\* Facce osservate: (010), (001), (011), (034), (012), (201), (605), (101),

(1) R. Accademia dei Lincei. S. 4<sup>a</sup>, vol. IV, 482-484.

(2) R. Accademia dei Lincei, Transunti, 1885.

\* (221). Angoli principali:  $001: 011 = 45^{\circ}34'$ ;  $001: 034 = 37^{\circ}25'$ ;  
 \*  $001: 012 = 27^{\circ} 01'$ ;  $001: 201 = 67^{\circ}33'$ ;  $001: 605 = 55^{\circ} 27'$ ;  $001: 101$   
 \*  $50^{\circ} 26'$ ;  $001: 221 = 72^{\circ}28'$ ;  $221: 22\bar{1} = 35^{\circ} 04'$ ;  $201: 20\bar{1} = 44^{\circ} 54'$ ;  
 \*  $201: 011 = 74^{\circ} 30'$ ;  $011: 221 = 49^{\circ} 29'$ , (Eug. Scacchi) (1).

Le relazioni cristallografiche che passano tra questo composto e gli analoghi di niobio, tungsteno e molibdeno nella sua forma limite, si trovano nel seguente quadro :

Angoli	Mo O Fl <sub>3</sub> , 2NH <sub>4</sub> Fl	Mo O <sub>2</sub> Fl <sub>2</sub> , 2NH <sub>4</sub> Fl	Nb O Fl <sub>3</sub> , 2NH <sub>4</sub> Fl	WO <sub>2</sub> Fl <sub>2</sub> , 2NH <sub>4</sub> Fl
001 : 201	67°33'	67°31'	67°25'	67°40'
001 : 011	45 34	45 28	45 10	45 08
001 : 012	27 01	26 56	26 42	26 40
001 : 221	72 28	72 26	—	72 25
201 : 011	74 30	74 27	74 17	74 27
221 : 22 $\bar{1}$	35 04	35 09	—	35 10
201 : 20 $\bar{1}$	44 54	44 58	44 50	45 10
Mo O Fl <sub>3</sub> , 2NH <sub>4</sub> Fl	a : b : c = 0,84289 : 1 : 1,01998			
Mo O <sub>2</sub> Fl <sub>2</sub> , 2NH <sub>4</sub> Fl	= 0,84134 : 1 : 1,01642			
Nb O Fl <sub>3</sub> , 2NH <sub>4</sub> Fl	= 0,8366 : 1 : 1,0058			
WO <sub>2</sub> Fl <sub>2</sub> , 2NH <sub>4</sub> Fl	= 0,8258 : 1 : 1,0047			
E. SCACCHI				

In esso si vede che i quattro fluossisali sono perfettamente isomorfi e, quel ch'è più interessante, che nel fluossimolibdato e nel fluossimolibdato, oltre aversi forme quasi identiche fra loro, la differenza dei valori negli angoli corrispondenti è minima, trovandosi tra 2' e 5'. Faccio inoltre rilevare che questo sale cristallizza insieme ed in proporzioni variabili col fluossimolibdato e ciò conferma maggiormente l'isomorfismo, come infine si vedrà coi risultati analitici. E con ciò si dimostra splendidamente per la seconda volta che la sostituzione di un atomo di fluoro ad uno di ossigeno, la quale porta naturalmente cambiamento nella forma di combinazione, non altera l'edificio cristallino.

(1) R. Accademia dei Lincei. Memorie. S. 4<sup>a</sup>, vol. IV, 499.

Il molibdeno adunque, se non m'inganno, ci presenta il primo caso d'isomorfismo di questa natura, cioè un isomorfismo tra due composti, contenenti gli stessi elementi e lo stesso numero totale d'atomi, ma diversi per il grado di combinazione.

*Analisi* (1). Questo composto all'analisi ha dato i seguenti risultati :

*Molibdeno.*

1) Sostanza gr. 1,4822, diede per residuo di  $\text{MoO}_3$  0,8860, ossia 0,5906 di molibdeno e per cento 39,85.

2) Sostanza gr. 0,5339, diede per residuo di  $\text{MoO}_3$  0,3156, ossia di molibdeno 0,2109 e per cento 39,41.

*Fluoro.*

1) Sostanza gr. 0,6595; ammoniacca  $\frac{N}{2}$  consumata  $\text{cm}^3$  9,05 da cui si calcola fluoro 0,2579 e per cento 39,11.

2) Sostanza gr. 0,5480; ammoniacca  $\frac{N}{10}$  consumata  $\text{cm}^3$  37,08 da cui si calcola fluoro 0,2114 e per cento 39,57.

*Ammonio.*

1) Sostanza gr. 1,2436, diede di cloruro ammonico 0,5360, ossia ammonio 0,1803 e per cento 14,41.

2) Sostanza gr. 1,1324, diede di cloruro ammonico 0,5050, ossia ammonio 0,0909 e per cento 15,00.

3) Sostanza gr. 0,5864, diede di cloruro ammonico 0,2606, ossia ammonio 0,0877 e per cento 14,97.

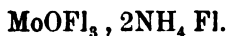
*Potere riducente.*

1) Sostanza gr. 1,2736; argento precipitato 0,5292 e per cento 41,39.

(1) I metodi adoperati si trovano descritti nell'altra mia Memoria intitolata: *Nuove ricerche sui fluossimolibdati ammoniaci*. Gazzetta Chimica, t. XVIII, p. 120.

2) Sostanza gr. 0,2274; argento precipitato 0,0875 e per cento 38,81.

Dalle cifre ottenute si deduce questa composizione chimica:



		calcolato	trovato (medie)
Mo	96	39,51	39,63
O	16	6,58	—
5Fl	95	39,09	39,34
2NH <sub>4</sub>	36	14,82	14,79
<hr/>		<hr/>	
MoOF <sub>3</sub> , 2NH <sub>4</sub> Fl	243	100,00	

*Potere riducente.*

	calcolato	trovato (medie)
Argento	44,44	40,10

Analisi dei cristalli contenenti il fluossimolibdato.

*Fluoro.*

Sostanza gr. 0,8780; ammoniaca  $\frac{N}{10}$  consumata cm<sup>3</sup> 52,1 da cui si calcola fluoro 0,29697 e per cento 33,80.

*Potere riducente.*

1) Sostanza gr. 0,1303; argento 0,0324 e per cento 24,86.

1) Sostanza gr. 0,2016; argento 0,0734 e per cento 36,40.

**FLUOSSIPOMOLIBDATO AMMONICO ESAGONALE::**  $3\text{MoOF}_3, 5\text{NH}_4\text{Fl}, \text{H}_2\text{O}$ .

Si ottiene sciogliendo a caldo nell'acido fluoridrico il fluossipomolibdato ammonico normale: concentrando la soluzione, per raffreddamento si deposita il sale. Esso si presenta in cristalli aciculari estremamente piccoli e non è stato possibile prendere su di essi misure goniometriche; osservati al microscopio si presentano in forma di prismi esagonali ed hanno una direzione di estinzione ottica secondo l'asse principale: rassomigliano perciò molto al fluossii-

pomolibdato potassico ( $3\text{MoOF}_3, 5\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$ ), al fluossiniobato potassico ( $3\text{NbOF}_3, 5\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$ ) ed al fluossiniobato ammonico ( $3\text{NbOF}_3, 5\text{NH}_4\text{Fl}, \text{H}_2\text{O}$ ). I cristalli isolatamente sono trasparenti, di color celeste e con lucentezza vitrea. Veduti in massa si presentano con lucentezza sericea. Lasciati all'aria si alterano e diventano di color azzurro intenso.

Come i composti precedentemente studiati anche questo sale si decompone nell'acqua ed ha proprietà riducenti.

È difficile ottenere questo sale allo stato puro, giacchè cristallizza sempre insieme al fluossimolibdato ammonico, esagonale, nuovo composto che descriverò in una prossima pubblicazione. Questo composto riscaldato a circa  $270^\circ$  si decompone.

*Analisi.* I metodi analitici sono stati gli stessi di quelli che mi son serviti per stabilire la composizione del sale precedente. L'acqua è stata determinata calcinando una quantità nota del composto con carbonato sodico anidro; mi son servito dello stesso apparecchio adoperato per la valutazione dell'acqua nel fluossimolibdato potassico.

#### *Molibdeno.*

1) Sostanza gr. 1,0176; diede per residuo di  $\text{MoO}_3$  0,6236 ossia 0,4258 di molibdeno e per cento 40,85.

2) Sostanza gr. 0,2288; diede per residuo di  $\text{MoO}_3$  0,1418 ossia 0,09454 di molibdeno e per cento 41,32.

3) Sostanza gr. 0,2800; diede per residuo di  $\text{MoO}_3$  0,1706 ossia 0,11374 di molibdeno e per cento 40,62.

#### *Fluoro.*

1) Sostanza gr. 0,5788; ammoniaca  $\frac{\text{N}}{4}$  consumata  $\text{cm}^3$  14,30 da cui si calcola fluoro 0,2035 e per cento 35,15.

2) Sostanza gr. 0,5084; ammoniaca  $\frac{\text{N}}{4}$  adoperata  $\text{cm}^3$  13,20 da cui si calcola fluoro 0,1881 e per cento 36,90.

3) Sostanza gr. 0,6050; ammoniaca  $\frac{\text{N}}{4}$  consumata  $\text{cm}^3$  15,20 da cui si calcola fluoro 0,2166 e per cento 35,80.

4) Sostanza gr. 0,5788; ammoniaca  $\frac{\text{N}}{10}$  consumata  $\text{cm}^3$  35,50 da cui si calcola fluoro 0,2046 e per cento 35,35.

*Ammonio.*

1) Sostanza gr. 0,7514, diede di cloruro ammonico 0,2848, ossia ammonio 0,0958 e per cento 12,74.

2) Sostanza gr. 0,4838, diede di cloruro ammonico 0,1870 ossia ammonio 0,0631 e per cento 13,04.

3) Sostanza gr. 0,6268, diede di cloruro ammonico 0,2350 ossia ammonio 0,0791 e per cento 12,61.

*Acqua ed ammoniacca.*

1) Sostanza gr. 0,9454, diede di acqua ed ammoniacca 0,1963 e per cento 20,75.

2) Sostanza gr. 0,9912, diede di acqua ed ammoniacca 0,2010 e per cento 20,27.

Le dette analisi danno a questo composto la formola :



		calcolato	trovato (medie)
3Mo	288	40,56	40,93
3O	48	6,73	—
14Fl	266	37,46	35,80
5NH <sub>4</sub>	90	12,67	12,80
H <sub>2</sub> O	18	2,53	—
<hr/>			
3MoOF <sub>3</sub> , 5NH <sub>4</sub> Fl, H <sub>2</sub> O	710	100,00	—
H <sub>2</sub> O + NH <sub>3</sub>	—	20,83	20,51.

**Sulla determinazione del peso molecolare delle sostanze organiche per mezzo del punto di congelamento delle loro soluzioni; di E. PATERNÒ ed R. NASINI.**

Dopo che Raoult ebbe pubblicate le sue classiche memorie sulla legge del congelamento delle soluzioni acquose delle sostanze or-

ganiche e sulla legge generale del congelamento delle soluzioni fatte con diversi solventi (1), noi per i primi, nel marzo del 1886 (2), abbiamo attirato l'attenzione dei chimici su questa legge che, come abbiamo allora detto, sembrava destinata a rendere alla chimica importanti servigi. Ed abbiamo fin da allora sottoposta la legge al più decisivo dei controlli, studiando cioè il comportamento delle sostanze polimere e provando che, col metodo fondato sul punto di congelamento delle soluzioni, si ottenevano per il rapporto tra i pesi molecolari dell'aldeide e paraldeide, della cianamide e diacandamide gli stessi risultati forniti dalla densità di vapore. In seguito, e principalmente dopo la pubblicazione di V. Meyer (3), moltissimi chimici si sono occupati con predilezione di questo studio, tanto che si è raccolto in poco più di un anno un materiale sperimentale considerevolissimo. Tutte queste varie esperienze e le considerazioni teoriche svolte dal Van 't Hoff, se da un lato hanno confermato la legge fondamentale del Raoult, dall'altro hanno mostrato che, prima di poterla applicare con sicurezza alla soluzione di problemi chimici, è necessario uno studio attento ed esteso in particolar modo per le variazioni che la legge subisce col variare della concentrazione delle soluzioni. In questa memoria noi ci proponiamo di rendere pubbliche un certo numero di esperienze relative allo studio comparativo di talune sostanze polimere, di raccogliere nuovi dati intorno al comportamento di sostanze il cui peso molecolare non è stato determinato con metodi diretti e anche di altre di costituzione nota, e finalmente diremo dei tentativi fatti per introdurre l'impiego di altri solventi, oltre quelli studiati dal Raoult, allo scopo di poter sempre meglio vincere le difficoltà che spesso s'incontrano per la poca solubilità di taluni composti nei solventi fin ora comunemente in uso. Per ciò che riguarda il metodo sperimentale ci siamo attenuti a quello già da noi descritto nella nostra prima memoria sopra citata: anche l'abbassamento molecolare è stato calcolato nel modo proposto dal Raoult e seguito sin qui dalla maggior parte degli sperimentatori. Ci proponiamo però anche di studiare se il metodo suggerito recen-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5<sup>me</sup> série, t. XXVIII, p. 133 (1883) e 6<sup>me</sup> série, t. II, p. 66 (1884).

(2) *R. Accademia dei Lincei e Gazzetta chimica*, t. XVI.

(3) *Ber. Berichte*, XXI, p. 536, 1888.

temente dal sig. Arrhenius per calcolare l'abbassamento molecolare, metodo che è più conforme alle teorie fondamentali di Van 't Hoff, dia in realtà risultati migliori perchè meno dipendenti dalla concentrazione delle soluzioni (1). Dobbiamo poi fare osservare che per alcuni composti non è stata esaminata che una soluzione sola e questa talora molto diluita: la ragione principale è quasi sempre stata o la piccola quantità di sostanza che era a nostra disposizione, o la limitata solubilità di essa: ci siamo poi contentati dell'esame di una soluzione sola in quei casi in cui il punto di congelamento veniva a confermare semplicemente le formule generalmente adottate. È però da notarsi che noi abbiamo sempre fatto uso di termometri divisi in cinquantesimi di grado e che permettevano di apprezzare bene i  $0^{\circ},005$ ; quindi anche nel caso di soluzioni assai diluite e di piccoli abbassamenti si può garantire una sufficiente esattezza, la quale è confermata dai numeri stessi che si ottengono per soluzioni diluite di composti la cui grandezza molecolare è bene accertata.

#### I. SOSTANZE POLIMERE

Di sostanze polimere abbiamo soltanto esaminato il cianato ed il cianurato d'etile, ed il metastirollo. Dopo i risultati ottenuti con la cianometina, lo studio del cianurato di etile presentava per noi un interesse speciale: volevamo anche studiare la cianofenina, ma la sua troppo piccola solubilità tanto nella benzina quanto nell'acido acetico ci ha reso impossibile ogni determinazione.

##### *Cianato e cianurato di etile.*

Furono studiati questi composti in soluzioni benzolica: i numeri ottenuti confermano le formole generalmente ammesse, secondo le quali il cianurato d'etile risulterebbe composto di tre molecole di cianato.

	concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>10</sup> d'abbass.	abbass. molecol. per $C_2H_5CNO$
Cianato d'etile	4,279	$3^{\circ},04$	0,7104	50,44
				per $(C_2H_5)_3C_3N_3O_3$
Cianurato d'etile	1,778	0,45	0,2362	50,31

(1) Zeitschrift für physikalische Chemie, t. II. Anno 1888.



*Metastirolo.*

Il metastirolo fu messo gentilmente a nostra disposizione dal prof. Roberto Schiff. Esso proveniva dalla polimerizzazione di stirolo purissimo, la quale polimerizzazione si era compiuta abbandonando quest'ultimo a se per molto tempo. Si presentava come una massa gommosa, leggermente colorata in giallo, nolo, di una durezza di poco differente da quella del caoutchou, cosicchè poteva facilmente tagliarsi con le forbici. Il metastirolo è abbastanza solubile nel benzolo: le esperienze furono fatte sopra soluzioni benzoiche di concentrazione diversa: da esse si ricaverebbe che in soluzione diluita il peso molecolare corrisponderebbe a  $(C_8 H_8)_3$ : in soluzioni più concentrate si avrebbe un peso molecolare intermedio tra  $(C_8 H_8)_4$  e  $(C_8 H_8)_5$ : questo valore può dirsi che sia indipendente dalla concentrazione giacchè si mantiene per soluzioni la cui concentrazione varia dal 3 al 9 %. Della complessità molecolare del metastirolo nulla si sapeva sin qui e non erano nemmeno state fatte ipotesi in proposito.

concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>te</sup> d'abbassamento	abbassam. molecolare
9,3593	0°,97	0,1036	{ 43,08 per $(C_8 H_8)_4$ 53,85 per $(C_8 H_8)_5$
6,6714	0,705	0,1057	{ 43,96 per $(C_8 H_8)_4$ 54,95 per $(C_8 H_8)_5$
3,7663	0,405	0,1075	{ 44,72 per $(C_8 H_8)_4$ 55,90 per $(C_8 H_8)_5$
2,5289	0,410	0,1622	50,58 per $(C_8 H_8)_3$
2,5072	0,395	0,1575	49,14 per $(C_8 H_8)_3$

## II. ISOMERI E SOSTANZE VARIE

Di isomeri abbiamo studiato l'apiolo e l'isoapiolo, gli acidi urimidossuccinici, i due esacloruri di benzina. Le altre sostanze studiate furono l'anidride difenica, il picrato di naftalina, la clorocanfora, il dimetilidrochinone, il benzile, la benzoina, il timochinone il carvol ed il suo composto con idrogeno solforato, l'acido deidroacetico e l'amide deidroacetica, il benzimido benzoato, l'idrato di pinacone, l'amarina, l'acido usnico e la sua anilide. L'apiolo e l'isoapiolo li dobbiamo alla gentilezza del prof. Ciamician, gli acidi

urimido-succinici a quella del prof. Piutti, e la maggior parte delle altre sostanze a quella del prof. R. Schiff. Erano tutti composti purissimi. Inoltre intraprendemmo anche una serie di ricerche sulle soluzioni delle sostanze colloidi: di questo ricerche ci limitiamo a riferire alcuni risultati preliminari.

*Apiolo ed isoapiolo.*

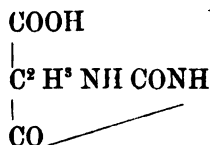
L'apiolo, sostanza che si ottiene dai semi di prezzemolo per distillazione col vapor d'acqua, proveniva dalla fabbrica di Merck in Darmstadt ed era stato purificato da Ciamician e Silber. L'isoapiolo era stato da essi preparato per l'azione della potassa caustica sull'apiolo e purificato poi per ripetuta cristallizzazione dell'alcool. All'apiolo si attribuì da v. Gerichten la formola  $C_{12}H_{14}O_4$ , la quale fu confermata dagli studi di Ciamician e Silber, che però non poterono determinare la densità di vapore: quanto all'isoapiolo fu trovato che esso ha la stessa composizione dell'apiolo e che non può avere una formola più semplice di questa; fondandosi poi sul fatto che i punti di fusione e di ebullizione di queste due sostanze differiscono di poco, Ciamician e Silber credettero di dover ritenere che si trattasse di sostanze isomere e non di polimere. Lo studio delle soluzioni benzoliche dell'apiolo e dell'isoapiolo confermano tanto la formola  $C_{12}H_{14}O_4$  per il primo, quanto la semplice isomeria per il secondo composto.

	concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>te</sup> d'abbass.	abbass. molecol. per $C_{12}H_{14}O_4$
Apiolo	1,555	0°,35	0,2257	50,10
Isoapiolo	1,416	0,30	0,2118	47,02

*Acidi urimidosuccinici.*

Gli acidi urimidosuccinici ( $C_5H_6N_2O_4$ ) furono ottenuti dal prof. Arnaldo Piutti. Esperimentammo sulle soluzioni acquose dell'acido sinistrogiro e dell'acido inattivo: del primo avevamo due campioni ottenuti con preparazioni diverse: il campione (1) dell'acido urimidosuccinico sinistrogiro era stato preparato facendo agire l'acido cloridrico sull'amide dell'acido uramidosuccinico proveniente dall'asparagina sinistrogira; il campione (2) era stato ottenuto facendo agire il cianato potassico sull'acido aspartico destrogiro. Il prof.

Piutti attribuisce a questo acido la formula



L'acido urimidosuccinico inattivo era stato preparato per l'azione del cianato potassico sull'acido aspartico inattivo: per questo acido era a dubitarsi che potesse avere una formula doppia.

	concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>10</sup> d'abbassamento	abbassamento molecolare
				per $\text{C}_5 \text{H}_6 \text{N}_2 \text{O}_4$
(1)	0,5533	0°,08	0,1445	22,83
(2)	0,654	0, 09	0,1376	21,74
(3)	0,5723	0, 08	0,1398	22,08

La piccola quantità di sostanza di cui potevamo disporre non ci permise di sperimentare con soluzioni più concentrate: nondimeno si sono ottenuti risultati abbastanza sicuri per potere affermare che i due acidi allo stato di soluzione diluita hanno gli stessi pesi molecolari.

#### *Esacloruri di benzolo.*

L'esacloruro di benzolo, la combinazione  $\alpha$ , fu studiata da prima in soluzione acetica: i numeri ottenuti confermano pienamente la formula  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$  e non accennano a dissociazione del composto.

	concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>10</sup> d'abbassamento	abbassamento molecolare
				per $\text{C}_6 \text{H}_6 \text{Cl}_6$
	1,3045	0°,180	0,137	39,87
	1,7170	0, 225	0,131	38,12
	2,0803	0, 280	0,134	39,19

Esperimentammo anche sopra soluzioni benzoliche: trovammo che il coefficiente d'abbassamento varia colla concentrazione: per soluzioni diluite si hanno valori assai elevati per gli abbassamenti molecolari, per soluzioni più concentrate valori normali:

	concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>10</sup> d'abbassamento	abbassamento molecolare
				per $\text{C}_6 \text{H}_6 \text{Cl}_6$
	1,1154	0°,24	0,215	62,56
	1,1441	0, 24	0,209	60,82
	4,6664	0, 91	0,195	46,75

Del  $\beta$ -esacloruro di benzolo isomero a quello di cui abbiamo parlato sin qui e che si ottiene in piccola quantità nella preparazione di questo, non potemmo esaminare che una soluzione benzolica diluita. Tenuto conto del modo di comportarsi dell'altro, si può dire che il valore dello abbassamento molecolare conduce a concludere che la formola di questa combinazione è  $C_6H_6Cl_6$  ossia che i due composti sono veramente isomeri e non polimeri.

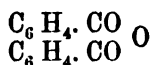
concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>te</sup> d'abbassamento	abbassamento molecolare per $C_6H_6Cl_6$
0,6077	0°,115	0,189	55,01

*Anidride difenica.*

L'anidride difenica la dobbiamo alla cortesia del prof. Graebe, dal quale fu ottenuta trattando l'acido difenico con acido solforico concentrato. Questo composto è pochissimo solubile nel benzolo e poco anche nell'acido acetico: le esperienze furono fatte in soluzione acetica. La densità di vapore dell'anidride difenica non si è potuta sin qui determinare, e perciò vi erano dubbi se le spettasse una formola semplice o doppia, quantunque per un derivato, la difenimide, il prof. Graebe avesse trovato una densità di vapore corrispondente a una formola semplice. I numeri ottenuti per lo abbassamento molecolare escludono affatto una formola doppia e fanno supporre che l'anidride difenica in soluzione acetica sia dissociata. In realtà l'anidride difenica trattata con acido acetico dà facilmente acido difenico e anidride acetica: infatti a caldo la soluzione si effettua anche per quantità notevole di anidride, ma per raffreddamento questa non cristallizza più perchè si è formato acido difenico che è più solubile.

concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>te</sup> d'abbassamento	abbassamento molecolare per $C_{14}H_8O_3$
0,5863	0°,20	0,3411	76,41
1,3270	0, 36	0,2715	60,83

La formola dell'anidride difenica sarebbe per conseguenza



Questi nostri risultati furono già pubblicati dal prof. Graebe nella

sua memoria: *Sopra l'anidride difenica e sopra l'acido o. difenilchetoncarbonico* (1).

*Picrato di naftalina.*

Furono studiate le soluzioni acetiche pel picrato di naftalina. Il coefficiente di abbassamento varia molto colla concentrazione: i numeri che si ottengono per soluzioni diluite dimostrano che la molecola deve essere completamente scissa in naftalina e acido picrico: di mano in mano che aumenta la concentrazione si hanno per gli abbassamenti molecolari dei valori che si avvicinano sempre più ai normali.

concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>te</sup> d'abbassamento	abbassamento molecolare per $C_{10}H_8C_6H_2(NO_2)_3OH$
1,3187	0°,38	0,288	102,816
1,4401	0, 31	0,2526	90,178
5,279	0, 885	0,167	59,62

*Clorocanfora.*

I numeri ottenuti da una soluzione benzolica e da una soluzione acetica confermano la formula  $C_{10}H_{15}ClO$  generalmente ammessa per la clorocanfora, ma dimostrano però concordemente che la sostanza si deve trovare in parte dissociata nella soluzione.

concentrazione	abbassam.	coeff. <sup>te</sup> d'abbassamento	abbassamento molecolare per $C_{10}H_{15}ClO$
3,5369 (benzolo)	1°,043	0,2949	54,99
1,5038 (ac. acetico)	0, 35	0,2327	43,40

*Dimetilidrochinone.*

Esperimentammo sopra una soluzione acetica e trovammo un valore normale per l'abbassamento molecolare.

concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>te</sup> d'abbassamento	abbassamento molecolare per $C_6H_4(OCH_3)_2$
1,5503	0°,470	0,3032	41,84

(1) Liebig's Annalen, t. CCXLVII, pag. 257, anno 1888.

*Benzile.*

L'esperienza fu fatta per una soluzione benzolica e fu trovato quasi esattamente l'abbassamento molecolare di 49 per la formula  $C_6H_5 CO CO C_6H_5$ .

concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>te</sup> d'abbassamento	abbassamento molecolare per $C_{14}H_{10}O_2$
3,3993	0°,805	0,2368	49,73

*Benzoina.*

Una esperienza fatta sopra una soluzione acetica confermò la formula  $C_8H_5 CH(OH) CO C_6H_5$ .

concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>te</sup> d'abbassamento	abbassamento molecolare per $C_{14}H_{12}O_2$
2,1393	0°,38	0,1776	37,65

*Timochinone.*

Esperienze fatte in soluzione benzolica e acetica danno numeri che corrispondono alla formula  $C_{10}H_{12}O_2$ .

concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>te</sup> d'abbassam.	abbassam. molecolare per $C_{10}H_{12}O_2$
1,8469 (benzolo)	0°,58	0,314	51,49
2,9478 (benzolo)	0, 91	0,311	51,00
1,4176 (ac. acetico)	0, 345	0,243	39,85
2,2215 (ac. acetico)	0, 54	0,243	39,85

*Carvol.*

Una esperienza fatta sopra una soluzione benzolica conferma la formula  $C_{10}H_{14}O$ .

concentrazione.	abbassamento	coeff. <sup>te</sup> d'abbassam.	abbassam. molecolare per $C_{10}H_{14}O$
5,4999	1°,865	0,334	50,10

*Composto del carvol con idrogeno solforato.*

Era interessante di esaminare se al composto che si ottiene trattando il carvol in soluzione alcoolica con idrogeno solforato

spetta realmente la formula  $(C_{10}H_{11}O_2)_2H_2S$ : una esperienza fatta sopra una soluzione benzolica, sebbene non abbia dato risultati eccellenti, conferma nondimeno questa formula:

concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>te</sup> d'abbassam.	abbassam. molecolare per $C_{20}H_{30}O_2S$
1,4689	0°,195	0,1328	44,35

*Acido deidroacetico.*

La grandezza molecolare dell'acido deidroacetico non era stata determinata sin qui e come si sa poco della sua costituzione, così anche si ignorava se gli spettasse la formula semplice. I risultati ottenuti da una soluzione acetica confermano la formula  $C_8H_8O_4$ .

concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>te</sup> d'abbassamento	abbassamento molecolare per $C_8H_8O_4$
1,3974	0°,35	0,2507	42,08

*Amide deidroacetica.*

I risultati ottenuti da una soluzione in acido acetico confermano la formula semplice  $C_8H_9NO_3$ .

concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>te</sup> d'abbassamento	abbassamento molecolare per $C_8H_9NO_3$
0,7473	0°,190	0,2542	42,45

*Benzimidobenzoato.*

Fu fatta l'esperienza in soluzione acetica. Ottenemmo un numero per l'abbassamento molecolare che non lascia dubbio sulla formula  $C_6H_5C(NH)C_7H_6O_2$ .

concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>te</sup> d'abbassamento	abbassamento molecolare per $C_{14}H_{12}NO_2$
1,3981	0°,230	0,1645	38,17

*Idrato di pinacone.*

I risultati ottenuti da una soluzione acquosa confermano pienamente la formula generalmente ammessa, cioè  $C_6H_{14}O_2 \cdot 6H_2O$ .

concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>te</sup> d'abbassamento	abbassamento molecolare per $C_6H_{14}O_2 \cdot 6H_2O$
1,9444	0°,16	0,0869	19,58

*Amarina.*

Fu sperimentato sopra una soluzione benzolica. Per l'abbassamento molecolare si è avuto un numero un po' elevato, ma che pur nondimeno conferma la formula generalmente ammessa, cioè  $(C_2 H_6)_3 N_2$ .

concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>te</sup> d'abbassamento	abbassamento molecolare per $C_{21} H_{18} N_2$
0,7773	0,14	0°,1801	53,67

*Acido usnico e anilide usnica.*

La poca solubilità di queste sostanze non ci permise di studiarle che in soluzione benzolica diluita. Si hanno dei numeri che non si accordano molto bene colle formule che si attribuiscono a questi composti: per l'anilide è probabile una scomposizione.

	concentr.	abbassamento	coeff. d'abbassam.	abbassam. molecol. per $C_{18} H_{16} O_7$
Acido usnico	0,7497	0°,13	0,1734	59,65
Anilide usnica	1,1794	0, 18	0,1526	per $C_{18} H_{16} O_7 C_6 H_7 N$ 66,69

*Sostanze colloidi.*

Facemmo alcune esperienze sulle soluzioni acquose di gelatina e albumina. Della purezza delle sostanze adoperate non possiamo naturalmente esser sicuri: però è da tener presente, trattandosi di esperienze preliminari, che supposto anche si fosse trattato di miscugli o della presenza di sostanze saline, avremmo dovuto ottenere un abbassamento troppo grande, non mai troppo piccolo, mentre noi con soluzioni contenenti circa il 2 % di albumina e di gelatina abbiamo conseguito un abbassamento nel punto di congelamento appena di qualche centesimo di grado. Da queste esperienze preliminari non si deduce altro che tali sostanze hanno una complessità molecolare grandissima.

## III. NUOVI SOLVENTI.

I nuovi solventi intorno ai quali abbiamo intrapreso degli studi furono la paraldeide, l'anelolo, l'acido fenico ed il bromoformio,



Dei risultati ottenuti con l'acido fenico non ci occupiamo perchè nel frattempo è venuto fuori un lavoro di Eykmann sul medesimo argomento (1), e perchè, come ha già annunciato uno di noi, è in corso un lavoro sul punto di congelamento dei miscugli di questa sostanza con benzina, acido acetico ecc. ecc. (2). In quanto al bromoformio che noi volevamo principalmente adoperare per ripetere in limiti più estesi le esperienze sullo zolfo e sul jodio, che si sciolgono in questo solvente molto più che nell'acido acetico e nella benzina, dobbiamo dichiarare che ci è riuscito difficilissimo averlo del tutto puro: alla distillazione si decompone sempre, sebbene in piccola quantità, mettendo in libertà tracce di bromo o di acido bromidrico, nè le distillazioni nel vuoto in presenza di calce ci hanno dato risultati migliori. I risultati ottenuti con bromoformio non del tutto puro non crediamo di doverli pubblicare.

#### *Paraldeide.*

La paraldeide ha delle proprietà solventi assai vicine a quelle dell'alcool, il suo punto di fusione è situato ad una temperatura molto comoda in questo genere di ricerche, cosicchè facevamo molto assegnamento sull'uso di questo solvente. I risultati ottenuti sono stati i seguenti:

	concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>10</sup> d'abbassam.	abbassam. molec.
Benzoato d'etile	0,6185	0,335	0,1846	27,47
"	0,8408	0,360	0,2335	35,02
"	1,0966	0,495	0,2194	32,91
"	1,7538	0,810	0,2165	32,47
Salicilato metil.	0,8975	0,385	0,428	65,06
"	1,4239	0,545	0,382	58,06
Naftalina	0,5177	0,325	0,6277	80,34
"	1,7639	0,99	0,5613	71,85
Piridina	0,6866	0,405	0,589	46,53
"	1,6557	1,075	0,649	51,27
Alcool etilico	0,4671	0,565	1,209	55,61
Difenile	0,7496	0,365	0,487	74,99
"	1,1310	0,515	0,455	70,07

(1) Zeitschrift für phys. Chemie, t. II, p. 964.

(2) Berl. Ber. t. XXI, p.g. 3178. Anno 1888.

Da queste esperienze si scorge facilmente che la paraldeide non si presta allo scopo, sia perchè per variazioni relativamente piccole della concentrazione il coefficiente d'abbassamento varia notevolmente, sia perchè non vi è alcuna costanza nel così detto abbassamento molecolare per le varie sostanze. Poichè in queste ricerche noi ci siamo proposti soltanto di studiare ciò che riguarda l'applicazione pratica della legge di Raoult e non già di fare indagini sulla legge stessa e sulle cause che possono influire sulla sua irregolarità, non abbiamo creduto, dietro questi primi risultati, di moltiplicare le esperienze, tanto più che non conserviamo alcun dubbio che la poca uniformità dei risultati ottenuti se in parte può dipendere dalla natura delle sostanze, delle soluzioni delle quali abbiamo determinato l'abbassamento del punto di congelamento, in molta parte è dipendente dalla poca stabilità della paraldeide. Ed in vero con esperienze apposite abbiamo potuto constatare che la paraldeide perfettamente pura per il fatto della sola distillazione si trasforma parzialmente in aldeide ordinaria, e che il rapporto fra questa e la paraldeide non è lo stesso fra il prodotto appena distillato e lo stesso prodotto dopo che si è lasciato alcun tempo in riposo. Sembrerebbe anzi che la paraldeide per l'azione del calore si disassociasse e poi pel raffreddamento ritornasse a polimerizzarsi stabilendosi tra i due prodotti una specie di equilibrio variabile con la temperatura. Segue da tutto questo che il punto di fusione della paraldeide varia continuamente durante il corso delle esperienze, e però non è dato giudicare se l'abbassamento del punto di congelamento sia interamente o in qual rapporto dovuto alla sostanza disciolta. Si aggiunga che non è impossibile che a seconda della natura diversa delle sostanze che si sciolgono nella paraldeide, varii il rapporto fra aldeide e paraldeide e però il punto di fusione del solvente. E ciò sembra più probabile quando si osserva che l'abbassamento molecolare prodotto dagli idrocarburi, e particolarmente dalla naftalina, si avvicina molto a quello calcolato secondo la legge di Raoult (moltiplicando cioè il peso molecolare del solvente per la costante 0,63) che sarebbe uguale a 83,16. Non conoscendosi il calorico latente di fusione della paraldeide, non abbiamo potuto determinare quale sarebbe l'abbassamento molecolare calcolato secondo la formula di Van 't Hoff, cioè  $t = \frac{0,02T}{W}$  dove  $t$  corrisponderebbe all'abbassa-

mento molecolare,  $T$  è la temperatura assoluta di congelamento del solvente e  $W$  è il suo calorico latente di fusione.

### *Anetolo.*

Con l'anetolo abbiamo fatto pochissime esperienze, adoperando la naftalina, il difenile, il salicilato di metile e l'acido picrico. Quest'ultimo appena è messo in contatto coll'anetolo si colora in rosso intenso e con una sufficiente quantità si scioglie dando una soluzione rossa, indizio della formazione di un composto di addizione. Ecco i risultati ottenuti:

	concentrazione	abbassamento	coeff. <sup>10</sup> d'abbassam.	abbassam. molec.
Naftalina	2,2547	1°,28	0,567	83,89
"	3,3025	1, 84	0,557	82,44
Difenile	2,9524	1, 43	0,484	74,54
Salicil. metil.	5,4889	2, 33	0,424	64,45
Acido picrico	2,4962	0, 70	0,282	64,58

La ragione per la quale non abbiamo creduto di dover continuare le esperienze con l'anetolo, non ostante che esse presentino rispetto a quelle con la paraldeide, una maggiore uniformità nei risultati, è riposta nel fatto che l'anetolo nell'atto del congelamento si comporta in un modo diverso da tutte le altre sostanze che abbiamo studiate. Quando si raffredda l'acido acetico o la benzina, o la paraldeide ad una temperatura di qualche decimo di grado inferiore a quella del suo congelamento e vi si aggiunge un cristallino della sostanza previamente solidificata, avviene subito la solidificazione della massa, cessa l'abbassamento di temperatura, e con una grande rapidità la temperatura s'innalza sino ad un massimo, che rappresenta il punto di congelamento massimo al quale il termometro resta stazionario per qualche minuto. Coll'anetolo, invece, aggiungendo la sostanza cristallizzata si determina bensì la solidificazione della massa, ma continua l'abbassamento termometrico e solo dopo un certo tempo comincia l'eievezione di temperatura e si consegue il massimo con una lentezza che veramente è eccezionale. Un esempio chiarirà meglio la cosa. In una esperienza nella quale avevamo precedentemente osservato che la congelazione avveniva ai 17°,25 si aggiunse la sostanza solida per

determinare la solidificazione quando il termometro segnava 17°; cominciò la separazione dei cristalli dopo qualche istante, ma il termometro continuò lentissimamente la sua discesa sino ai 15°,4 e poi con la stessa estrema lentezza cominciò a salire sino a conseguire il massimo di 17°,25. Ora tutto questo comportamento non dà garanzie che le misure possano farsi con esattezza, e perciò non abbiamo creduto di estendere le nostre esperienze; tanto più che il prezzo dell' anetolo sarebbe sempre una difficoltà per adoperare questa sostanza su vasta scala come solvente nelle determinazioni col metodo di Raoult. È bensì vero che l'abbassamento molecolare che dovrebbe ottenersi coll' anetolo si calcola a 93,24; numero che, se non può dirsi vicinissimo, almeno si approssima a quello ottenuto per la naftalina. Noi crediamo che si possa concludere che, ove necessità speciali richiedessero di dover ricorrere all'uso della paraldeide o dell'anetolo come solventi, studiando attentamente le condizioni sperimentali nelle quali bisogna operare si riuscirebbe anche a trarre profitto da questi solventi e specialmente dal primo.

### Sopra un omologo superiore della colesterina.

Nota del dott. F. MARINO ZUCO.

Sotto il nome di polvere insetticida va in commercio la polvere dei fiori del *Crysanthemum cinerariaefolium*, che ordinariamente proviene o dalla Persia o dalla Dalmazia.

Poche ricerche abbiamo sopra questa pianta eseguite dai proff. Ragazzini, Stefanelli e Sestini, dal prof. Dal Sie e da M. Tousset. Io mi son servito, per le mie ricerche, di fiori provenienti dalla Dalmazia.

L'estratto etereo di questi fiori, insieme a molta materia colorante, acidi grassi liberi e sostanze grasse saponificabili colla potassa alcoolica, contiene altre due sostanze, una paraffina ed una colesterina. Dopo che l'estratto etereo è stato trattato parecchie volte prima con soluzione acquosa di potassa e poi con potassa alcoolica, la parte che rimane solubile nell'etere si presenta solida, cristallina, di colore giallo e fusibile da 70 a 100°.

Se la soluzione eterea di questo prodotto si raffredda in un

miscuglio frigorifero di neve e sale si depone una sostanza cristallina, la quale si depura per ripetute cristallizzazioni a bassa temperatura. La sostanza in questo modo depurata si fonde sotto l'alcool parecchie volte, essendo in questo solvente poco solubile, e quindi si cristallizza di nuovo dall'etere anidro a bassa temperatura. Si ha in questo modo una sostanza completamente incolora, che cristallizza in belle, sottilissime squamette di splendore madreperlaceo, e fonde a  $64^{\circ}$ .

È solubilissima nell'etere, nella benzina e nel cloroformio, quasi insolubile nell'alcool freddo, più solubile a caldo dal quale si depone per raffreddamento in fiocchi.

All'analisi ha dato:

- I. gr. 0,2537 hanno dato di  $\text{CO}^2$  gr. 0,7916, di  $\text{H}^2\text{O}$  gr. 0,3416.  
 II. gr. 0,2306 hanno dato di  $\text{CO}^2$  gr. 0,7180, di  $\text{H}^2\text{O}$  gr. 0,3103

	trovato per 100	
	I	II
C	85,09	84,91
H	14,96	14,95
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
	100,05	99,86

Tanto dall'analisi quanto dalle sue proprietà risulta, che la descritta sostanza è una paraffina.

La parte rimasta sciolta nell'etere dopo il raffreddamento si depura dall'idrocarburo per ripetute cristallizzazioni a bassa temperatura, come avanti è descritto, finchè la soluzione eterea concentrata per raffreddamento dia dei cristalli, i quali fondano sopra  $150^{\circ}$ . Questa soluzione eterea così depurata lascia per svaporamento una massa cristallina, la quale è riscaldata con potassa alcoolica a ricader per parecchio tempo e ripetute volte. Però per quanto si ripetano questi trattamenti, si ha sempre una sostanza incolora, cristallizzata in finissimi aghi, che fonde da  $170$  a  $176^{\circ}$ , ma che contiene ancora piccole quantità di materia grassa, che si risentono bene alle analisi e che non si possono arrivare a separare per questo modo.

Questa sostanza cristallizzata in finissimi aghi incolori ha tutte le reazioni della colesterina. Coll'acido solforico e cloroformio dà la reazione caratteristica di Hesse.

Per potere stabilire la composizione chimica di questa sostanza ho preparato dei derivati.

La sostanza, dopo essere stata depurata completamente dall'idrocarburo, e poi trattata parecchie volte con potassa alcoolica ed il residuo seccato nel vuoto, si tratta con anidride acetica in forte eccesso e si riscalda a ricadere per parecchie ore. Col raffreddamento cristallizza in squamette madreperlacee il composto acetilico, che si depura cristallizzandolo prima dall'alcool dove è poco solubile, e poi dall'etere.

Si ha una sostanza cristallizzata in belle squamette incolore, con splendore madreperlaceo, che fondono a 223°.

L'analisi ha dato:

I. gr. 0,2326 di sostanza hanno dato di CO<sup>2</sup> gr. 0,6942 e di H<sup>2</sup>O gr. 0,2394.  
II. gr. 0,2789 di sostanza hanno dato di CO<sup>2</sup> gr. 0,8356 e di H<sup>2</sup>O gr. 0,2830.

	trovato per 100		calcolato per C <sup>26</sup> H <sup>17</sup> .C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>
	I	II	
C	81,39	81,39	81,44
H	11,43	11,30	11,31

Ho preparato anche il composto benzoilico fondendo la colesterina con quattro volte il suo peso di acido benzoico e mantenendo per parecchie ore la temperatura tra i 210 e 240°. La massa fusa si scioglie in etere dove è completamente solubile e si agita la soluzione eterea parecchie volte, con soluzione acquosa diluita di potassa fino a che tutto l'acido benzoico libero sia stato eliminato. Dallo svaporamento dell'etere cristallizza il derivato benzoilico in piccoli aghi incolori con splendore setaceo, fonde a 246° decomponendosi.

L'analisi ha dato:

I. gr. 0,2442 di sostanza hanno dato di CO<sup>2</sup> gr. 0,7455 e di H<sup>2</sup>O gr. 0,2311  
II. gr. 0,2244 di sostanza hanno dato di CO<sup>2</sup> gr. 0,6846 e di H<sup>2</sup>O gr. 0,2079

	trovato per 100		calcolato per C <sup>28</sup> H <sup>47</sup> .C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> O <sup>2</sup>
	I	II	
C	83,22	83,20	83,33
H	10,51	10,30	10,32

Tanto il composto acetilico quanto quello benzoilico trattati con potassa alcoolica danno la colesterina pura, la quale si presenta in fini aghi incolori, solubilissimi nell'etere, nella benzina e nel clo-

roformio, poco solubili nell'alcool caldo dal quale per raffreddamento si depono in fiocchi: dà tutte le reazioni della colesterina ordinaria e fonde a 183°. Il composto acetilico stenta a decomporci colla potassa alcoolica, tanto che alle analisi dà sempre 0,5-0,4 per 100 di carbonio in meno del calcolato. Meglio però si decompone il composto benzoilico. Ecco i risultati dell'analisi: gr. 0,2210 di sostanza hanno dato di CO<sup>2</sup> gr. 0,6803 e di H<sup>2</sup>O gr. 0,2358.

	trovato per 100	calcolato per C <sup>22</sup> H <sup>40</sup> O.
C	83,95	84
H	11,87	12

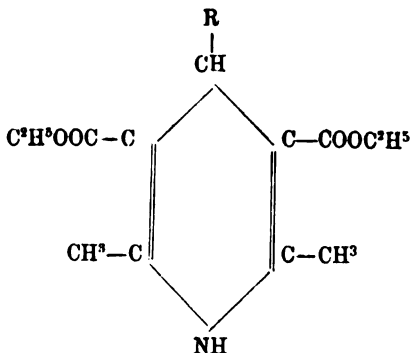
Spesso nelle analisi sopra descritte si trova l'idrogeno in meno del calcolato; ciò dipende perchè, essendo le sostanze analizzate difficilissime a bruciare, la combustione si deve fare in corrente d'ossigeno.

La particolareggiata descrizione di queste sostanze mi riservo di presentare in una speciale Memoria.

### Azione dell'etere acetacetico in presenza di alcune ammoniache composte sull'aldeide cinnamica.

Nota preliminare del Dott. P. BIGINELLI.

Il dott. Hantzsch (1) studiando l'azione dell'etere acetacetico e dell'ammoniaca alcoolica sopra alcune aldeidi come l'aldeide cinnamica, l'aldeide propilica ecc., pervenne ad una reazione generale per queste aldeidi espressa dall'equazione:

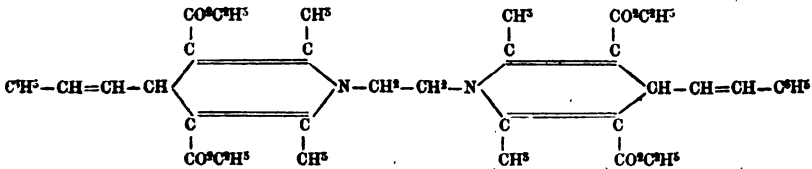


ove al posto di R si sottintende il radicale di queste aldeidi.

(1) Liebig's Annalen 215, 1882.

Dietro proposta del prof. Körner tentai la stessa reazione sull'aldeide cinnamica, impiegando, invece dell'ammoniaca alcoolica, etilendiammina.

Se la reazione fosse avvenuta in modo analogo ai casi sopra menzionati, si doveva arrivare all'unione di due nuclei simili a quello soprascritto, cioè si doveva arrivare al composto:



La reazione invece avvenne in tutt'altro senso, prendendo solo parte alla reazione l'aldeide impiegata coll'etere acetacetico.

Le proporzioni secondo le quali operai sono le seguenti: 2 mol. di aldeide cinnamica + 4 mol. di etere acetacetico + 1 mol. di etilendiammina; e praticamente impiegai gr. 13,2 di aldeide, gr. 26 di etere, gr. 3 di etilendiammina e gr. 10 di alcool assoluto, il tutto messo a bollire per un'ora circa a refrigerante a ricadere. Per raffreddamento la miscela liquida, divenuta per l'ebollizione un po' gialla, si rapprese in una massa quasi perfettamente solida, dalla quale, dopo aspirata e lavata con poco alcool a 80 %, ottenni una parte solida perfettamente bianca che, fatta cristallizzare dall'alcool, diede dei lunghi aghi setacei disposti a mamelloni, privi di azoto e fusibili fra 160 e 161°.

Visto che questa formazione avveniva solo fra l'aldeide cinnamica e l'etere acetacetico in presenza di etilendiammina, senza che questa però entrasse a far parte integrante del prodotto, pensai che la etilendiammina agisse solo come mezzo alcalino pel quale avveniva tale reazione, per cui si potesse ottenere lo stesso composto impiegando altri mezzi poco diversi nel comportamento da quello dell'etilendiammina.

Per questo provai la stessa reazione prima colla metilammina e poi coll'anilina, operando nello stesso modo come coll'etilendiammina, impiegando le proporzioni date dalla reazione generale soprascritta. In entrambi i casi le mie previsioni furono confermate, tantochè anche colla metilammina e coll'anilina ottenni lo stesso composto collo stesso punto di fusione e lo stesso comportamento chimico.



Questo prodotto è insolubile in acqua, solubile in alcool e nella maggior parte dei solventi ordinari. Si scioglie pure in acido acetico senza alterarsi. Coll'  $H^2SO^4$  conc. si colora prima in un bel roseo, e poi sciogliendosi colora l'acido in giallo verdastro. Reagisce col bromo, dando sviluppo di HBr e formazione di un composto fus. a  $80^\circ$  circa.

I cristalli, sottoposti all'analisi diedero i seguenti risultati: (1)

I gr. 0,2942	di sost.	fornirono	gr. 0,719	di $CO^2$	e	gr. 0,1955	di $H^2O$
II gr. 0,1422	"	"	gr. 0,3486	"	"	gr. 0,0914	"
III gr. 0,2865	"	"	gr. 0,7048	"	"	gr. 0,1804	"
IV gr. 0,1764	"	"	gr. 0,4325	"	"	gr. 0,1144	"

	I	II	III	IV
C % =	66,65	66,85	67,09	66,86
H „ =	7,38	7,14	6,98	7,20

Questi risultati conducono alla formola  $C^{21}H^{26}O^6$  per la quale si calcola:

$$C \% = 67,37$$

$$H „ = 6,95$$

Il prodotto ottenuto, trattato con KOH sia acquosa che alcoolica (nel primo caso meno rapidamente) si scompone profondamente; e dalla soluzione potassica acquosa, dopo filtrata ed acidificata con HCl diluito (per cui si svolge molta  $CO^2$ ) per concentrazione ottenni dei cristalli dall'aspetto e comportamento dell'acido benzoico, solubile in tutti i solventi ordinari e fusibile a  $130-131^\circ$ . I vapori della sua soluzione acquosa stimolano la tosse come l'acido benzoico, e la soluzione neutra precipita con  $AgNO^3$ ,  $BaCl^2$ ,  $CuSO^4$  e acetato di Pb col quale ultimo si deposita subito cristallino.

Tanto di questi composti, come della reazione generale intendo ancora occuparmene onde mettere ben in chiaro la costituzione di tale prodotto, e per indagare se si possa estendere tale reazione anche ad altre aldeidi e in presenza di altre ammoniache composte (2).

(1) Questa sostanza brucia con difficoltà. La III è fatta con cromato di piombo e la IV riguarda il prodotto ottenuto in presenza di anilina.

(2) L'aldeide benzoica dà pure coll'etilendiammina ed etere acetacetico un composto cristallino non azotato; l'aldeide propilica invece nelle stesse condizioni dà un composto azotato.

**Azione dell' etere acetacetico  
in presenza di ammoniaca alcoolica sul glucosio.**

**Nota preliminare del Dott. P. BIGINELLI.**

Ancor prima che coi lavori dei prof. Fischer e Tafel (1) venisse posta in chiaro la costituzione dei glucosii mediante la sintesi dell'acroso, io avevo intrapreso alcune ricerche sul destrosio, onde stabilire nuovi dati circa il comportamento di questi composti. Per l'azione dell'ammoniaca e dell'etere acetacetico sul destrosio ottenni alcune sostanze, il cui studio non è che abbozzato. Ma essendo comparsa sull'ultimo fascicolo dei *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft* 1889, 25 februar, p. 304, una Nota preliminare di B. Rayman e K. Chodoünsky, nella quale questi autori dichiarano di aver intrapreso lo studio di questa medesima reazione sul ramnoso, e di volerla estendere agli altri zuccheri, sono costretto a render noti i fatti che finora ho potuto stabilire, onde conservare il diritto di continuare in questa ricerca.

La reazione tentata in condizioni diverse, la provai in tutti i casi fra: 1 mol. di glucosio, 2 mol. di etere acetacetico, 1 mol. di ammoniaca alcoolica; e, nel caso pratico fra 10 gr. di glucosio, 15 gr. di etere acetacetico e 1 gr. di ammoniaca.

Provai la reazione adoperando come solvente alcool metilico con ammoniaca sciolta nello stesso alcool, come pure in alcool etilico al 75 %. In entrambi i casi provai a freddo, lasciando la miscela a sè per almeno dieci giorni, provai a caldo a refrigerante ascendente e finalmente in tubi chiusi, dei quali alcuni scaldati fra 100-110°, altri fra 120-125° ed altri a 150°.

Dalle reazioni in alcool metilico non riuscii ad ottenere alcunchè meritevole di considerazione, come pure da tutte le porzioni riscaldate in tubi chiusi a temperatura superiore a 110°, da cui si ottenne quasi tutta sostanza nera costituita da resine.

Qualche risultato invece ottenni dalle reazioni fatte in alcool etilico, e meglio se questo si adopera al 75 %; risultati che sono pressochè identici, sia operando a freddo, lasciando la miscela a

(1) *Chemiker Zeitung*, 26 febbraio 1888.

sè per almeno dieci giorni, sia operando a refrigerante ascendente. Diverso fu il risultato della reazione fatta in tubo chiuso fra 100-110°.

10 gr. di glucosio sciolti in 35 gr. di alcool etilico al 75 % li trattai con 15 gr. di etere acetacetico e 1 gr. di ammoniaca sciolta in alcool a 94 %. All'aggiunta dell'ammoniaca il liquido si colora in giallo, e, lasciato a sè, dopo qualche giorno lascia un deposito granuloso di sapore alquanto dolce, costituito da una miscela di glucosio con qualche composto del glucosio coll'ammoniaca, deposito la cui soluzione acquosa riduce facilmente il liquido di Fehling. Dopo questo primo deposito se ne ottiene un secondo, poco solubile in acqua fredda, poco in alcool e quasi affatto in etere e cloroformio, il quale per cristallizzazione dall'acqua dà dei cristalli aghiformi di colore paglierino, che riducono ancora malamente il liquore di Fehling, e che fondono fra 185-187°.

Per successive cristallizzazioni e specialmente dopo di aver de-colorato la soluzione con piccola quantità di carbone animale, ottenni gli stessi aghi setacei bianchissimi che fondono fra 189-190°, punto di fusione che si mantiene costante non solo per nuove cristallizzazioni dall'acqua ma pure dall'alcool.

Meglio si ottiene questo prodotto facendo prima bollire la stessa miscela di glucosio, etere acetacetico ed ammoniaca per un'ora a refrigerante ascendente, e poi esponendo il tutto all'evaporazione spontanea o meglio nel vuoto; dopo qualche tempo si deposita il prodotto in granellini bianchi facilmente purificabili. Si può ancora abbreviare l'operazione scacciando addirittura tutto l'alcool a b. m. e poi riprendendo il residuo con poco alcool ordinario a 94 % nel quale il prodotto è poco solubile, per cui dopo qualche tempo si deposita dal liquido alcoolico.

Aspirato e lavato con poco alcool freddo questo prodotto si fa cristallizzare dall'acqua bollente, dalla quale si deposita per raffreddamento nel modo anzidetto. Tanto la soluzione acquosa che alcoolica di questi cristalli ha reazione neutra, e la soluzione acquosa si colora in rosso col  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$ .

Si sciolgono pure tanto negli acidi come nella KOH, tanto in soluzione acquosa che alcoolica. Sospesi in poco alcool etilico, rimasero inalterati all'azione d'una corrente di acido nitroso.

Questi cristalli, che contengono azoto, diedero all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,341 di sostanza diedero gr. 0,6774 di  $\text{CO}^2$  e gr. 0,1821 di  $\text{H}^2\text{O}$ ;

- II. gr. 0,1787 di sostanza diedero gr. 0,3544 di  $\text{CO}^2$  gr. 0,016  $\text{H}^2\text{O}$   
 III. gr. 0,2865 di sostanza diedero cc. 10 di azoto a  $16^\circ$  C. e 754,2 mm. di pressione;  
 IV. gr. 0,1768 di sostanza diedero cc. 6,1 di azoto a  $11^\circ$  C. e 751,76 mm. di pressione;  
 V. gr. 0,2558 di sostanza diedero cc. 8,8 di azoto a  $15^\circ$  C. e 759 mm. di pressione.

	I	II	III	IV	V
C % =	54,17	54,09	—	—	—
H „ =	5,93	6,31	—	—	—
N „ =	—	—	4,02	4,06	4,02

Questi risultati conducono alla formola  $\text{C}^{16} \text{H}^{20} \text{O}^8 \text{N}$  per la quale si calcola :

C % =	54,23
H „ =	5,65
N „ =	3,94

*Prodotto fusibile a  $130-131^\circ$ .* — Dalle porzioni scaldate in tubi chiusi fra  $100-110^\circ$  ottenni, operando nello stesso modo del caso precedente, dei cristalli in aghi disposti a mamelloni contenenti azoto e fusibili a  $130-131^\circ$ .

Questi cristalli diedero all'analisi i seguenti risultati :

- I, gr. 0,1233 di sostanza diedero gr. 0,237 di  $\text{CO}^2$  e gr. 0,088 di  $\text{H}^2\text{O}$ ;  
 II. gr. 0,1442 „ „ cc. 7,5 di azoto a  $14^\circ$  C. e 752,9 mm. di pressione.

	I	II
C % =	52,42	—
H „ =	7,92	—
N „ =	—	6,05

Questi risultati conducono alla formola  $\text{C}^{10} \text{H}^{16} \text{NO}^5$  per la quale si calcola :

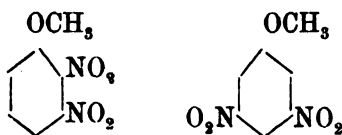
C % =	52,17
H „ =	7,00
N „ =	6,08

*N. B.* La presente comunicazione non ha altro scopo che quello di conservare il diritto di poter proseguire questi studi sul destroso.

Sopra l' $\epsilon$ -binitrofenolo.

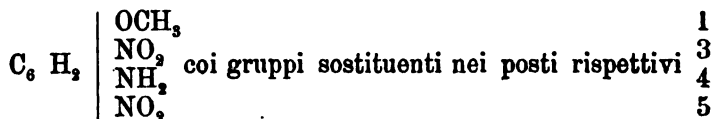
Nota del dott. VEZIO WENDER.

Dei sei isomeri teoricamente prevedibili nella serie dei binitrofenoli, si conoscono oggidì cinque termini ottenuti per nitrurazione dei mononitrofenoli. Ma fra questi, del binitrofenolo scoperto da Bantlin (B. 11, 2104.) nei prodotti di nitrurazione del metanitrofenolo, e chiamato  $\epsilon$ -binitrofenol, non è ancora ben stabilita la costituzione. Henriques (A. 215, 335.) mostrò che l'anisolo corrispondente scaldato con ammoniaca fornisce una nitroanisidina, dalla quale, eliminato il gruppo amidico, risulta metanitroanisolo; sicchè gli può spettare una delle due formole:

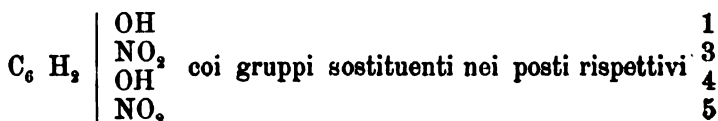


La prima formola, resa più probabile perchè trovandosi in essa i due nitrogruppi nella posizione *orto* spiega meglio la trasformazione in nitransidina, potrebbe esser messa fuori di dubbio, preparando il binitrofenolo simmetrico che è appunto il termine ancora mancante nella serie di questi interessanti derivati.

Si raggiungerebbe questo scopo preparando la binitroanisidina:

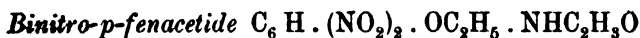


ed eliminando da questa il gruppo amidico. La nitrurazione della paranisidina poteva condurre a questo derivato, come anche l'azione dell'ammoniaca sull'etere dimetilico che si otterrebbe dal binitroidrochinone f. 135°, cui fu dimostrato appartenere la costituzione:



In questa Nota comunico alcuni risultati ottenuti nitrando la para-anisidina. Il derivato acetilico di questa mi ha fornito una binitracetaniside che saponificata diede l'anisidina corrispondente; ma da questa per la reazione del Griess risultò, invece di un nuovo binitranisolo, il binitranisolo e quindi il binitrofenolo identici a quelli segnati col prefisso e da Bantlin:

	dall'anisidina	dati di Bantlin
Binitrofenolo	cristalli od aghi f. 144-145°	cristalli od aghi f. 144°
sale baritico	anidro	anidro
sale potassico	aK, 2H <sub>2</sub> O.	aK, 2H <sub>2</sub> O.
binitranisolo	tavolette f. 119°.	tavole f. 118°.
nitransidina	aghi 76°.	aghi f. 76°.



Si ottiene sciogliendo la parafenacetide in cinque volte il suo peso di acido acetico glaciale, raffreddando a 5° e quindi aggiungendo l'ugual volume di acido nitrico 1,54. Diluendo con acqua precipita la binitrofenacetide sotto forma di polvere cristallina.

Miglior rendita però si ottiene preparando dapprima la nitro-p-fenacetide fusibile a 104° sciogliendo la parafenacetide in quattro volte il suo peso di acido acetico glaciale ed aggiungendo il volume uguale di acido nitrico 1,27 a temperatura inferiore a 20°. Il mononitroderivato, purificato per cristallizzazione dall'alcole viene sciolto in circa sei volte il suo peso di acido acetico, e la soluzione addizionata di acido nitrico 1,54 in modo che la temperatura non superi 10° C. Dopo aver lasciato a sè per un'ora si diluisce con acqua, ed il prodotto viene cristallizzato ripetutamente dall'alcole bollente.

È una sostanza di colore appena giallognolo che cristallizza dall'alcole in aghi sericei molto lucenti, dall'acido acetico in prismi. Si scioglie poco nell'alcole bollente, pochissimo a freddo; è molto più solubile nell'acido acetico specialmente a caldo, e nell'etere. Fonde a 206°. Non viene saponificata dall'acido cloridrico bollente; la potassa la saponifica parzialmente a freddo, riscaldando si svolge ammoniacca.

In questa sostanza uno dei gruppi nitrici deve occupare la posizione meta rispetto all'etossile, come nel mononitroderivato dal quale fu ottenuta.

gr. 0,2085 secco a 95° diedero 0,0835 di H<sub>2</sub>O e 0,3317 CO<sub>2</sub>

	calcolato C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	trovato
C	44,70	44,46
H	4,20	4,56

*Binitrofenetidina* C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>

La binitrofenacetide suddescritta viene facilmente ed in modo completo saponificata per riscaldamento con acido solforico concentrato. Occorrono circa otto volte il suo peso di acido solforico, e non conviene scaldare a temperatura superiore a 100° nè per più di dieci minuti. Diluendo la soluzione del solfato con acqua precipita la base in fiocchi rossi. Venne purificata per cristallizzazione dall'alcole. In questo solvente è molto solubile all'ebullizione e si deposita per raffreddamento in prismi sottili di color rosso bruno con riflesso violaceo; fonde a 145°. Si comporta come base molto debole, il cloridrato ed il solfato, che possono ottenersi in soluzione eterea ed acetica, sono quasi incolori e vengono immediatamente scomposti dall'acqua fredda.

gr. 0.2508 hanno dato 40,2 cc. azoto a 16° e 745<sup>mm</sup>.

	calcolato C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	trovato
N %	18,60	18,73

*Binitroacetaniside* C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.OCH<sub>3</sub>.NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O

Preparato in modo identico all'etere etilico, partendo dalla nitracetaniside f. 116°. Assomiglia in tutte le proprietà all'etere etilico. Anch'esso di colore molto più chiaro del mononitroderivato, si presenta, quando cristallizza dall'alcole, in lunghi e fini aghi piatti di colore appena giallognolo, molto lucenti, e che fondono a 220°. Piuttosto poco solubile nell'alcole bollente, poco assai a freddo, più solubile nell'acido acetico caldo; non si scioglie che pochissimo nell'acqua bollente.

gr. 0,2843 diedero secondo Zeisel 0,2590 di Ag I.

	calcolato C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	trovato
OCH <sub>3</sub>	5,90	5,82

*Binitranisidina*  $C_6H_3(NO_2)_2.OCH_3.NH_2$

Si ottiene scaldando la binitroacetanide precedente con acido solforico concentrato a  $110^\circ$  per quindici minuti, e diluendo con molt'acqua. Il precipitato di bellissimo colore arancio viene ricristallizzato da alcoole bollente. Risultano aghi lucenti di color rosso cremisi con riflesso bluastrò, che fondono a  $182^\circ$  in un liquido rosso. Dalla soluzione alcoolica cristallizza per evaporazione in prismi. È molto solubile nell'alcoole, nell'acido acetico e nell'etere; alquanto solubile nell'acqua bollente.

In soluzione acetica fornisce con acido solforico concentrato un sale in aghi bianchi che viene completamente scomposto dall'acqua fredda. Scaldato con potassa acquosa si scioglie con sviluppo di ammoniacca.

Sostanza secca a  $95^\circ$ .

gr. 0,1895 diederò 33 cc. azoto a  $14^\circ$  e  $750^{mm}$ .

gr. 0,1877 „ 0,2703  $CO_2$  e 0,0688  $H_2O$ .

	calcolato	trovato
C	39,44	39,27
H	3,80	4,07
N	19,75	20,10

*Binitrometilidrochinone*

Si forma come prodotto secondario per l'azione dell'etere nitroso sulla binitranisidina. Vennero sciolti 30 gr. di questa per volta in 600 cc. di alcoole assoluto saturato di anidride nitrosa, e la soluzione scaldata per un giorno a refrigerante ascendente.

Distillato via l'alcoole nitroso, rimase una massa cristallina che venne trattata con una soluzione bollente di carbonato potassico. Si raccolse dopo raffreddamento il binitranisolo indisciolto: dalla soluzione alcalina (trattata con etere per esportare tutto l'anisolo), acidificando ed estraendo con etere, si ottenne una sostanza cristallina che ha la composizione di un binitrometilidrochinone.

Cristallizzato dall'alcoole bollente si presenta in tavole lucenti di color giallo chiaro, che fondono a  $110^\circ$ , abbastanza solubili nell'alcoole caldo, meno a freddo, solubili nell'acido acetico e nell'etere.



gr. 0,1835 diedero 21 cc. azoto a 18° e 758,2<sup>mm</sup>.

gr. 0,2324 diedero secondo Zeisel gr. 0,2530 di Ag I.

	calcolato per $C_7H_6N_2O_6$	trovato
N	13,08	13,08
OCH <sub>3</sub>	14,02	14,36

Scaldato con acqua e carbonato baritico fornisce un sale in begli aghi giallo cetrino lucenti, abbastanza solubili nell'acqua bollente, poco nella fredda.

Questo binitrometilidrochinone può ottenersi anche diazotando la binitranisidina, e scomponendo il diazosale con acido solforico diluito bollente. Si forma però anche in questo modo in quantità relativamente molto piccola, a fianco di binitroanisolo.

Vennero presi 11 gr. di anisidina e sciolta in una miscela di 150 di acido acetico glaciale e 50 di alcole cui si aggiunsero 15 cc. di acido solforico. Raffreddando con ghiaccio si depose il solfato in polvere fina. Aggiunti allora 7 gr. di nitrito potassico sciolto in 40 cc. d'acqua, il sale della base si disciolse, ma bentosto cristallizzò il diazosale. Diluendo con acqua anche quest'ultimo si ridiscioglie in un liquido limpido giallo chiaro che venne versato in acido solforico diluito bollente. Dopo aver scaldato mezz'ora a bagnomaria cessò lo sviluppo d'azoto; per raffreddamento si depose la maggior parte del prodotto in pagliette lucenti. Risultarono circa 4 gr. di anisolo e 1 gr. di binitrometilidrochinone.

#### *ε-binitroanisolo.*

Costituisce il prodotto principale dell'azione del nitrico etilico sulla binitroanisidina f. 182°, e precisamente la parte insolubile nel carbonato potassico. Dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcole si presenta sotto l'aspetto di tavolette leggermente giallognole facilmente solubili nell'alcole caldo, molto meno a freddo. Fonde a 119°, e distilla senza scomposizione; tuttavia riscaldato bruscamente esplose.

Si scioglie poco nella ligroina bollente, e dalla soluzione si depone per raffreddamento in finissimi aghi piatti quasi incolori. È anche alquanto solubile nell'acqua bollente dalla quale cristallizza in pagliette. Non distilla col vapore d'acqua.

gr. 0,3762 diedero 0,1187 H<sub>2</sub>O e 0,5823 CO<sub>2</sub>.

gr. 0,2327 „ 28,6 cc. azoto a 16° e 747.5mm.

	calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	trovato
C	42,42	42,21
H	3,10	3,49
N	14,14	14,08

Scaldato con ammoniaca alcoolica a 180° per cinque ore ha fornito la nitroanisidina di Bantlin fusibile a 76° che cristallizza dall'alcole in aghi giallo bruni, e dall'acqua in finissimi aghi gialli. Questa nitroanisidina scaldata con nitrito d'etile diede metanitranisolo.

*ε-binitrofenolo.*

Il binitranisolo precedente venne scaldato con acido cloridrico concentrato a 150° per un giorno. Scaldando regolarmente, il prodotto non si resinifica. Evaporato a secco il contenuto dei tubi, venne ripreso il residuo cristallino con una soluzione calda di carbonato potassico. La soluzione del sale venne trattata con etere, quindi acidificata ed estratta nuovamente con etere. Evaporando questa soluzione risulta il fenolo in aghi od in tavole rombiche. Ricristallizzato dall'alcole si presenta sotto forma di tavole di color giallo chiaro, fusibili a 144-145°, e dotate di odore vicino a quello del metanitrofenolo. È molto solubile nell'etere, nell'alcole caldo; alquanto nell'acqua bollente, dalla quale si può ottenere cristallizzato in fini e corti aghi di colore giallognolo.

gr. 0,2931 hanno dato 38,7 cc. azoto a 15,5 e 750,1.

	calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	trovato
N	15,22	15,21

Fornisce un sale di bario abbastanza solubile nell'acqua specialmente a caldo, che cristallizza per rapido raffreddamento in sottili aghi piatti di color giallo d'oro, e per lenta evaporazione in densi mammelloni di aghi giallo bruni. Scaldato a 150° diviene rosso bruno e ritorna giallo sporco a freddo.

gr. 0,6537 sale secco all'aria perdono 0,0053 a 150° ciò che corrisponde a 1,26 %; (A<sub>2</sub> Ba)<sub>2</sub> H<sub>2</sub> O richiederebbe 1,60.

Si può quindi ritenere acqua di interposizione.

gr. 0,4448 sale secco a 150° diedero 0,2056  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

	calcolato per $(\text{C}_6\text{H}_3)(\text{NO}_2)_2(\text{O})_2\text{Ba}$	trovato
Ba	27,02	27,20

Il sale potassico cristallizza dall'acqua in fini aghi od anche in lamine sottili lucenti di un bel colore ranciato. Anidro è di color rosso scarlatto cupo molto solubile nell'acqua calda, assai meno a freddo.

gr. 0,7194 secco nel vuoto perdono a 100° gr. 0,1013.

gr. 0,3938 secco a 100° diedero gr. 0,1551  $\text{SO}_4\text{K}_2$

	calcolato per $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{O}_5\text{K}, 2\text{H}_2\text{O}$	trovato
$\text{H}_2\text{O}$	13,95	14,08
	per $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{K}$	
K	17,57	17,68

Questo binitrofenol, inoltre, per trattamento con acido nitrico, mi ha fornito acido stiftico fusibile a 175°.

## Su alcuni derivati trisostituiti della benzina.

Nota del dott. VEZIO WENDER.

La formazione dei derivati trisostituiti della benzina fu sinora sufficientemente studiata soltanto partendo dagli orto- e para-bisostituiti; solamente per pochi meta-derivati si conosce bene come avvenga la sostituzione di un terzo atomo d'idrogeno. Questo studio che teoricamente ha senza dubbio non poca importanza potendo mostrarci quali siano le azioni dei singoli gruppi sostituiti sul nuovo reagente, nonchè i rapporti in cui trovansi i gruppi già esistenti, interessa anche ad ottenere quei derivati che mancano ancora a completare le serie teoricamente prevedibili: rendendo possibile lo stabilire le variazioni nelle proprietà fisiche di questi derivati col variare della posizione dei gruppi sostituenti.

In questo lavoro è studiata la nitratura della metanitroanilina. L'entrata del nuovo gruppo nitrico avviene in modo affatto analogo che nel metanitrofenol e nell'acido amidobenzoico.

### *Nitratura della m-nitroacetanilide.*

La nitroacetanilide f. 143° si scioglie senza alterarsi nell'acido nitrico fumante ed anche in una miscela di acido nitrico  $d = 1,40$  e di acido solforico concentrato, come fu già indicato da Meyer e Stüber (Ann. 165, 182).

Però impiegando una miscela di acido nitrico fumante e di acido solforico concentrato la nitroacetanilide si lascia facilmente nitrare all'ordinaria temperatura, con buon rendimento e senza formazione di prodotti resinosi.

Conviene operare su piccole porzioni per volta. In una miscela di 60 c. c. di acido nitrico fumante  $d = 1,52$  e 60 c. c. di acido solforico concentrato, miscela che viene raffreddata a 0°, si introducono poco a poco 10 grammi di nitroacetanilide secca ed in polvere fina, avendo cura di agitare vivamente finchè tutta si sia disciolta. Si toglie allora la soluzione dalla miscela frigorifera e si abbandona a sè per circa un'ora alla temperatura dell'ambiente. Versando su ghiaccio pesto precipita una sostanza gialla che, dapprima vischiosa si rapprende ben tosto in una massa cristallina.

Questa, dopo lavata con acqua, viene sciolta in alcool bollente. La soluzione per raffreddamento abbandona lunghi aghi che, aspirati e lavati con alcool freddo, e quindi ricristallizzati ripetutamente da alcool bollente, si presentano quasi incolori e lucenti, del costante punto di fusione  $186^{\circ}$ ; all'analisi mostrano la composizione di una binitroacetanilide. Concentrando le acque madri si depositano nuove quantità del medesimo prodotto. Le ultime acque madri portate a piccolo volume contengono una miscela di binitroaniline e binitroacetanilidi. Il mezzo migliore per separare questi prodotti si è di scacciare la maggior parte dell'alcole per distillazione e diluire con acqua: così si deposita un olio giallo che quasi tosto si rapprende in massa cristallina, che dopo asciugata, si fa bollire per un'ora con un eccesso di cloruro acetilico.

Il prodotto acetilato viene cristallizzato dall'alcole.

Per raffreddamento si depongono aghi chiari f.  $186^{\circ}$ , quindi aghi pure poco colorati fondenti a  $105-115^{\circ}$  che per cristallizzazione frazionata forniscono una piccola quantità di aghi f.  $186^{\circ}$ , ed una seconda acetanilide in aghi lanceolati, quasi incolori fusibili a  $121^{\circ}$ .

Insieme a questo secondo prodotto cristallizzano poscia mammelloni colorati in bruno fusibili verso  $140^{\circ}$ , che si separano facilmente aiutandosi anche colla separazione meccanica, in questo caso molto rapida. I mammelloni ricristallizzati ripetutamente si depongono da soluzioni più diluite sotto forma di cristalli poliedrici di colore appena giallognolo che fondono in modo costante a  $144^{\circ}$ . Le ultime acque madri continuano a deporre, per evaporazione del solvente, di quest'ultima sostanza.

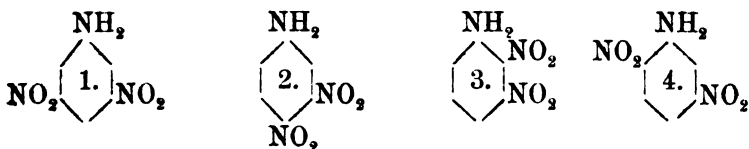
Risultano così dalla nitrizzazione della metanitroacetanilide tre diversi prodotti fusibili rispettivamente a  $186^{\circ}$ ,  $121^{\circ}$  ed a  $144^{\circ}$ , e che or ora dimostrerò essere tre nuove binitroacetanilidi.

Il prodotto f.  $186^{\circ}$  è preponderante: 100 grammi di nitroanilina diedero circa 50 gr. di questo, 30 gr. dei cristalli f.  $143^{\circ}$  e solo 6 gr. del terzo isomero.

Queste acetanilidi si saponificano facilmente sciogliendole in acido solforico concentrato e scaldando questa soluzione a  $110^{\circ}$  per alcuni minuti: diluendo con acqua precipitano in fiocchi gialli le rispettive binitroaniline. La saponificazione con potassa non è possibile perchè scaldando appena, esce ammoniaca formandosi il fenol corrispondente.

*Costituzione delle tre binitroaniline.*

Dalla metanitroanilina possono risultare per nitratura le quattro binitroaniline seguenti :



Si vede tosto che l'eliminazione del gruppo  $\text{NH}_2$ , da una parte e la sostituzione dello stesso con alogeno o con ossidrilico fornisce il mezzo di giungere a decidere quale costituzione spetti alle binitroaniline ottenute.

*L'acetanilide f. 186°* fornisce una binitroanilina fusibile a 127°. Questa scaldata al refrigerante ascendente con alcole saturato di anidride nitrosa si scioglie con sviluppo di azoto. La reazione avviene meglio mantenendo una pressione di 25<sup>cm</sup> di mercurio. Distillato poi via l'alcole, rimane un residuo piuttosto colorato che distilla in una corrente di vapore sotto forma di una sostanza bianca od appena giallognola, piuttosto solubile nell'alcole bollente, dalla quale soluzione si depona per raffreddamento in prismetti fusibili a 117°. Questi non reagiscono nemmeno all'ebullizione con una soluzione alcoolica di cianuro potassico. Ridotta con stagno e acido cloridrico, la soluzione fornisce con cloruro ferrico una intensa colorazione rosso-bruna, mentre si separano aghi rossi. Reazione che è caratteristica per ortofenilendiammina: così il punto di fusione e la forma cristallina caratterizzano questa sostanza per ortobinitrobenzina.

All'analisi ha dato :

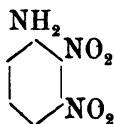
gr. 0,1624 di sostanza seccata nel vuoto diedero 23,7 c. c. di azoto alla temperatura di 15° e sotto 748<sup>mm</sup>.

Onde in 100 parti :

	trovato	calcolato per $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$
N	16,84	17,0

Sicché questa binitroanilina, contenendo i due gruppi  $\text{NO}_2$  nella posizione orto, non può avere che la costituzione indicata dalle formole 2 o 3. Secondo la prima di queste, sostituendo il gruppo amidico con bromo deve ottenersi la binitrobromobenzina fusibile a 59°, la cui costituzione è ben stabilita.

Invece la binitroanilina f. 127° ha per questa via fornito una nuova binitrobromobenzina che fonde a 100°,5, sicchè le spetta la formola :



Dall'acetanilide che fonde a 121° risulta una binitroanilina fusibile a 137° abbastanza solubile nell'alcole. Aggiungendo a questa soluzione alcoolica alcole saturato di anidride nitrosa, e scaldando per parecchie ore a refrigerante ascendente, distillando via l'alcole e distillando poi il residuo nel vapore d'acqua, risulta un liquido acquoso limpido che per raffreddamento depone corti aghi incolori fusibili a 171°, che facilmente sublimano inalterati in aghetti splendenti della forma cristallina caratteristica della para-binitrobenzina.

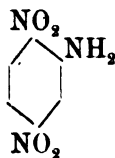
All'analisi ha dato :

gr. 0,1827 di sostanza asciugata nel vuoto diedero 26,9 c. c. di azoto a 16° C. e sotto 748<sup>mm</sup>.

Onde, in 100 parti :

	trovato	calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
N	17,3	17,02

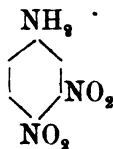
La formola



che risponde alla posizione " para „ fra i gruppi nitrici, indica la costituzione di questa seconda binitroanilina.

La binitroacetanilide in grossi cristalli f. 144° fornisce per saponificazione un'anilina f. 154°. Questa trattata con alcole saturato di anidride nitrosa dapprima vi si discioglie con riscaldamento e sviluppo di gas, ma bentosto dalla soluzione si depositano aghetti giallo-chiari pochissimo solubili nell'alcole e che asciugati esplodono per riscaldamento. Questa sostanza bollita lungamente con nitrito molto diluito, si discioglie. Scacciando poi via l'alcole e distillando il residuo nel vapore risultano aghi incolori che ricristallizzati dal-

l'alcole si presentano in aghi prismatici sublimabili senza alterazione, che fondono a 117° non attaccabili dalla soluzione alcoolica di cianuro potassico. Per riduzione colla quantità calcolata di cloruro stannoso risulta ortonitroanilina f. 71°, e per riduzione completa fornisce o. fenilendiammina. È dunque ortobinitrobenzina, sicchè alla binitroanilina f. 154° spetta la formola :



Dalle binitroaniline 1, 2, 3 e 1, 3, 4, (essendo  $\text{NH}_2$  ammesso in 1) ho ottenuto i rispettivi binitroalogeno-sostituiti della benzina. Non così ho potuto fare dalle binitroaniline 1, 3, 6, (cui corrisponderebbe una binitroiodo non ancora conosciuta) attesa la piccola quantità di cui ne potevo disporre. Siccome d'altronde intendo trasformarla nel binitrofenol 1, 3, 4, onde metter fuori di dubbio la costituzione del binitrofenol f. 104° di Bantlin, così spero di poterla descrivere in questa occasione.

### 1, 2, 3, Binitroanilina.

Cristallizza dall'acqua e dall'alcole in aghi lucenti di un bel colore giallo ranciato, più intenso di quello della binitroanilina 1, 2, 6, (f. 138°). Fonde a 127°. È abbastanza solubile nell'alcole specialmente a caldo: così nell'acido acetico, meno solubile nell'etere. Si scioglie pochissimo nell'acqua fredda, alquanto nella bollente.

Viene difficilmente acetilata dall'anidride acetica, facilmente invece dal cloruro acetilico all'ebullizione. Scaldata con soluzione di potassa sviluppa ammoniaca formandosi il sale del fenol e in parte resinificandosi. Si discioglie facilmente, anche a freddo nell'acido solforico concentrato; come pure nell'acido solforico diluito del suo volume d'acqua e bollente.

La soluzione acetica addizionata di un eccesso di acido solforico abbandona aghi e prismetti incolori lucenti del solfato che l'acqua fredda scompone tosto. Il cloridrato può essere ottenuto in polvere bianca facendo passare nella soluzione eterea della base una corrente di acido cloridrico secco; anche questo sale viene immediatamente scomposto dall'acqua.



## Analisi :

	sostanza	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N
I.	0,2540	0,3681	0,0692	
II.	0,1161	—	—	23,4 c. c. a 17°,5 e sotto 749 <sup>mm</sup> .

onde

	trovato		calcolato per C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> (NO) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
	I	II	
C	39,52	—	39,4
H	3,08	—	2,7
N	—	23,0	22,9

## 1, 2, 3, Binitroacetanilide.

Cristallizzata dall'alcole si presenta sotto forma di aghi a faccette prismatiche, o in aghi appiattiti lucenti, incolori. Fonde a 186°. È poco solubile nell'alcool freddo, abbastanza nel bollente. Poco solubile nell'etere, nel cloroformio, nella benzina. Scaldato con liscivia potassica svolge ammoniacca. Viene facilmente saponificato dall'acido solforico concentrato caldo.

## All'analisi :

	sostanza	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N
I.	0,3371	0,5325	0,1130	—
II.	0,3708	0,5858	0,1243	—
III.	0,1876	—	—	13,5 c. c. a 16° e 745

onde

	trovato			calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O.
	I	II	III	
C	43,0	43,06	—	42,80
H	3,76	3,70	—	3,31
N	—	—	18,45	18,60

## 1, 2, 3 Binitrobromobenzina.

La soluzione di 5 gr. di binitroanilina f. 127° in acido solforico 1 : 1 bollente, viene aggiunta ad una soluzione molto acida e pure bollente di bromuro ramoso. Aggiungendo poco a poco 2,5 di nitrato potassico sciolto in pochissima acqua, e dopo aver scaldato ancora alcuni minuti a b. m., diluendo con acqua si separa un olio che tosto si rapprende in massa cristallina. Distillato nel vapore e cristallizzato dall'alcole si presenta in lamine lucenti, ap-

pens giallognole, dell'odore della bromonitrobenzina, che fondono a 101°,5 e distillano senza alterarsi verso 320°. È abbastanza solubile nell'alcole bollente, molto meno a freddo, è appena solubile nell'acqua bollente, dalla qual soluzione si depone per raffreddamento in aghetti. Nell'etere non è molto solubile: la soluzione per evaporazione lo fornisce in aghi lucenti.

Analisi:

gr. 0,2968 di binitrobromobenzina diedero gr. 0,2318 di Ag Br.  
In 100 parti:

	trovato	calcolato
Br	33,2	32,5

Scaldato con ammoniaca alcoolica in tubo chiuso a 160° per quattro ore, e distillato via l'alcole risultò una sostanza che cristallizza dall'alcole in aghi gialli fusibili da 65-75°. Contiene ancora bromo e d'altronde sviluppa ammoniaca se bollita con soluzione di potassa. È quindi probabilmente una miscela di bromonitroanilina e binitroanilina, di cui continuo lo studio.

### 1, 2, 3, Binitroiodobenzina.

Si sciolgono a caldo 5 gr. di binitroanilina f. 127° in 70 c. c. di acido acetico glaciale cui si aggiungono 6 c. c. di acido solforico concentrato, e questa soluzione viene raffreddata a 0° agitando vivamente affinché il solfato della base si separi in finissime pagliette. Si aggiungono allora poco per volta ed agitando 2,5 gr. di nitrito potassico sciolto in pochissima acqua fredda, quindi si diluisce il sale del diazocomposto formatosi con poca acqua a 0°, e la soluzione limpida si versa in una soluzione di ioduro potassico acidificato con acido iodidrico. Si scalda quindi a b. m. per alcune ore, e dopo aver lasciato a sè per 12 ore si raccoglie e si lava il prodotto scolorato con bisolfito sodico.

Non distilla nel vapore, o molto lentamente. Viene purificata per ripetute cristallizzazioni dall'alcole. Risulta così in aghi piatti lucenti di color giallo pallido, che fondono in modo costante a 138°. Distilla quasi senza scomporsi. È abbastanza solubile nell'alcole, specialmente a caldo, piuttosto poco solubile nell'etere che lo abbandona per evaporazione in aghi lucenti. Si scioglie senza alte-

rarsi nell'acido solforico e nitrico concentrato. Bellita con soluzione di potassa si altera molto lentamente.

Analisi:

gr. 0,2443 di sostanza secca nel vuoto fornirono 20,1 c. c. di azoto a 14° e sotto 741<sup>mm</sup>.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_3(NO_2)_2$ I.
N	9,5	9,38.

*1, 3, 6, Binitroanilina.*

Cristallizza dall'acqua bollente e dall'alcole in begli aghi setacei di color giallo ranciato più intenso della binitroanilina f. 127°. È abbastanza solubile nell'alcole, molto solubile nel bollente: poco nell'acqua bollente, pochissimo nella fredda. Fonde a 137°.

Ha del resto proprietà molto vicine a quelle della binitroanilina precedente.

Analisi:

	sostanza	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N
I.	0,3583	0,5260	0,0980	—
II.	0,2458	—	—	50 c. c. a 14° e sotto 747 <sup>mm</sup> .

onde

	trovato		calcolato
C	40,02	—	39,45
H	2,99	—	2,70
N	—	23,5	22,95

*1, 3, 6, Binitroacetanilide.*

Risulta in piccola quantità nella nitratura della m. nitroacetanilide. Cristallizzata dall'alcole si presenta in begli aghi sericei bianchi o appena giallognoli, che fondono a 121°. È abbastanza solubile nell'alcole, specialmente caldo, alquanto solubile nell'acqua bollente.

Viene facilmente attaccato dalla potassa acquosa, con sviluppo di ammoniaca.

Analisi:

gr. 0,1425 di sostanza asciugata nel vuoto diedero 22,9 c. c. di azoto a 16° e sotto 743<sup>mm</sup>.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
N	18,4	18,60

*1, 3, 4, Binitroanilina.*

Si ottiene per cristallizzazione dall'acqua bollente in fini aghi di color giallo cetrino più chiaro di quello delle precedenti binitroaniline. Dall'alcole bollente cristallizza in aghi lucenti : per evaporazione in grossi aghi prismatici di color giallo bruno. Nell'etere non è molto solubile; invece è molto solubile nell'alcool e nell'acido acetico, specialmente a caldo. Fonde in modo costante a 154° in un liquido giallo.

Scaldata con potassa anche diluita svolge ammoniaca. Si scioglie nell'acido solforico concentrato : da questa soluzione l'acqua riprecipita la base libera che è tuttavia molto solubile in un acido 1 : 1 a caldo. Aggiungendo acido solforico alla soluzione acetica e abbandonando a sè, cristallizza il solfato della base in bei prismi lucenti incolori, che vengono immediatamente scomposti dall'acqua fredda. Anche questa binitroanilina non si lascia acetilare che dal cloruro d'acetile bollente.

Analisi :

	sostanza	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N
	0,1797	0,2633	0,0496	—
	trovato	calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>		
C	39,9		39,45	
H	3,0		2,75.	

*1, 3, 4, Binitroacetanilide.*

Per rapido raffreddamento della sua soluzione alcoolica bollente si depone in mammelloni duri formati da fini aghi. Per lento raffreddamento, o meglio per evaporazione risulta sotto forma di bei cristalli rombici di colore giallognolo, lucenti, che fondono a 144°. Sono molto solubili nell'alcole caldo, meno a freddo; alquanto nell'acqua bollente dalla quale soluzione cristallizza in fini aghi.

Analisi :

	sostanza	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
I.	0,3539	0,5590	0,1180
II.	0,4943	0,7683	0,1509

	trovato		calcolato per $C_6H_5(NO_2)_2NHC_2H_5O$
	I	II	
C	43,20	42,40	42,8
H	3,70	3,40	3,3
N	—	—	18,6

1, 3, 4, *Binitroiodobenzina.*

Venne preparata operando come sulla binitroanilina f. 127° impiegando invece la binitroanilina precedente. Diluendo con acqua ghiacciata la soluzione del diazosale, aggiungendo ioduro potassico e riscaldando per qualche tempo, si separa un olio che viene liberato dall'eccesso di jodio mediante bisolfito sodico. Per raffreddamento si rapprende in massa cristallina che si può purificare o per distillazione nel vapore (che è però molto lenta) oppure per cristallizzazione dall'alcole.

Così risulta dall'alcole in sottili tavole lucenti, di color giallo canarino, che fondono a 74°,4. È abbastanza solubile nell'alcool a freddo, molto nel bollente; e così anche nell'etere, nel cloroformio.

L'acqua bollente ne scioglie appena: o la soluzione lo abbandona per raffreddamento in piccole scagliette lucenti.

Analisi:

gr. 0,2298 di sostanza asciugata nel vuoto fornirono 18,5 c. c. di azoto a 17° e sotto 752<sup>mm</sup>.

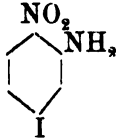
trovato	calcolato per $C_6H_5(NO_2)_2I$
9,24	9,30

Scaldata con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi a 170° per quattro ore risulta una *iodonitroanilina* in aghi lanceolati di color bruno con riflesso violaceo, abbastanza solubile nell'alcool specialmente a caldo, di debolissimo carattere basico, fusibile a 174° che alla analisi ha dato:

sostanza	azoto
0,1984	19,6 C. C. a 21,5° C. e sotto 753,5 <sup>mm</sup> .
trovato	calcolato per $C_6H_5NO_2I NH_3$
N 11,03	10,61

Questa idonitroanilina, trattata con nitrito etilico ed alcole, all'ebollizione, reagisce facilmente con sviluppo di azoto; distillando

via il liquido alcoolico e, poscia distillando nel vapore, risultano aghetti giallognoli, che ricristallizzati da alcool bollente, ove sono piuttosto poco solubili, si presentano in aghi giallo chiari, f. 170-171°, caratterizzabili per paraiodonitrobenzina. Sicchè la costituzione di questa idonitroanilina corrisponde alla formola:



Nell'intento di giungere a completare la serie delle binitrobro-mobenzine teoricamente prevedibili ho sostituito con bromo il gruppo amidico anche nella binitroanilina f. 138° già conosciuta.

---

**Sopra alcune deduzioni della teoria di van't Hoff  
sull'equilibrio chimico nei sistemi disciolti allo stato diluito.**

**Nota prima del Prof. STEFANO PAGLIANI.**

---

1. È noto come il van't Hoff in una importante Memoria sopra l'equilibrio chimico nei sistemi gassosi o disciolti allo stato diluito (*Archives Néerlandaises*, Harlem 1886), ha dimostrato come i corpi in soluzioni diluite si trovino in uno stato paragonabile allo aeriforme.

Le esperienze di Pfeffer (*Osmotische Untersuchungen*, Leipzig 1877) avevano fornito il mezzo di misurare, usando pareti semi-permeabili, la pressione osmotica, esercitata da una quantità data di sostanza disciolta in un dato volume di liquido. Ora questa pressione è quella che la stessa quantità di sostanza eserciterebbe, se alla stessa temperatura e nello stesso spazio, si trovasse allo stato aeriforme.

Questa pressione osmotica è proporzionale alla concentrazione della soluzione, come per i gas la pressione è proporzionale al peso dell'unità di volume, secondo la legge di Boyle. La pressione osmotica nell'unità di volume è poi anche proporzionale

alla temperatura assoluta, d'accordo colla legge di Gay-Lussac per lo stato aeriforme.

L'equazione dello stato aeriforme,  $\frac{PV}{T} = R$ , è quindi anche applicabile ai sistemi disciolti allo stato diluito, quando si assuma per P la pressione osmotica, per V il volume nel quale si trova disciolta una molecola del corpo. Allora la legge di Avogadro può trovare anche la sua applicazione nelle soluzioni diluite, per le quali si può enunciare dicendo che le pressioni osmotiche, esercitate da sostanze diverse disciolte, sono uguali quando le quantità disciolte nello stesso volume siano proporzionali ai pesi molecolari.

La costante R della detta equazione per sistemi disciolti allo stato diluito va moltiplicata per un coefficiente che può avere valori diversi per le diverse sostanze. Chiamando *i* questo coefficiente avremo  $PV = iRT$  per questi sistemi. Il coefficiente *i* è uguale all'unità per alcune sostanze, ma può avere valori superiori per molte altre. Anzi è stato necessario ammettere ciò per spiegare le eccezioni che si presentavano alla teoria di van't Hoff. Allo stesso modo che le eccezioni alla legge di Avogadro per gli aeriformi vengono spiegate mediante fenomeni di dissociazione, così anche per certe sostanze sciolte si ammetterebbe che nelle loro soluzioni non si abbia un numero di molecole corrispondente a quello che si deduce dalla loro formola chimica, ma un numero maggiore, perchè queste sostanze vi si troverebbero dissociate (van't Hoff, *Zeitschr. f. Phys. Chem.*, 1887, I, 481).

2. *Equazione di Arrhenius.*—Planck (ivi p. 577) ed Arrhenius (ivi p. 631) hanno sviluppato questo concetto. In una memoria sulla conducibilità elettrica degli elettroliti, Arrhenius chiamò, seguendo il Clausius, attive le molecole, i cui ioni sono indipendenti nei loro movimenti, ed inattive le altre, i cui ioni sono rigidamente collegati fra loro, ed ammise come probabile che in soluzione diluitissima tutte le molecole inattive si trasformino in attive. Chiamò poi coefficiente di attività il rapporto fra il numero delle molecole attive e la somma delle molecole attive ed inattive. Questo coefficiente sarebbe uguale all'unità per un elettrolito in soluzione indefinitamente diluita. Per diluizioni minori è minore dell'unità e

può, per soluzioni non troppo concentrate, esser posto uguale al rapporto fra la conducibilità elettrica molecolare effettiva della soluzione ed il valore limite superiore al quale si avvicina la detta conducibilità col crescere della diluizione. Arrhenius dedurrebbe dalla conoscenza di questo coefficiente ( $\alpha$ ) un modo per calcolare il coefficiente  $i$  di van't Hoff, che egli considera come il rapporto fra la pressione osmotica effettivamente esercitata da un corpo in soluzione e la pressione osmotica, che eserciterebbe quando fosse costituito soltanto da molecole inattive (non dissociate). Indicando con  $m$  il numero delle molecole inattive, con  $n$  quello delle altre, con  $k$  il numero degli ioni, in cui ciascuna molecola attiva si scinde, si avrebbe:

$$i = \frac{m+kn}{m+n} \text{ ed } \alpha = \frac{n}{m+n}$$

Da cui si deduce:  $i = 1 + (k - 1) \alpha$ .

Il primo appunto che si potrebbe muovere a questa deduzione si è che l'equazione non è ugualmente applicabile a tutti gli elettroliti, perchè ve ne hanno alcuni, che presentano un massimo di conducibilità molecolare.

Di più le ricerche sperimentali fatte sulla elettrolisi dimostrano che il valore di  $k$  per un elettrolito può variare col variare delle condizioni di diluizione e di temperatura della sua soluzione. Quindi per applicare convenientemente l'equazione di Arrhenius bisognerebbe conoscere il valore che prende  $k$  per i diversi gradi di diluizione, quando non si tratti di composti binari.

Infatti è noto come nella elettrolisi di un composto, indipendentemente dalle azioni secondarie, che possono intervenire, non si hanno sempre gli stessi prodotti di decomposizione, ma questi possono variare anche solo secondo la concentrazione delle soluzioni stesse. Il cloruro di ammonio, in soluzione acquosa tende a scindersi in cloro e ammonio, il quale, se il catodo è di mercurio, vi si unisce formando un amalgama. In soluzione concentratissima e riscaldata tende a mettersi in libertà non solo del cloro, ma anche dell'azoto, i quali formano allo stato nascente del cloruro di azoto, per cui sembra che in quest'ultimo caso i prodotti della



decomposizione siano idrogeno, azoto, cloro. Si vede che il numero degli ioni,  $k$ , che nel primo caso sarebbe solo di due ( $H^4N$  e  $Cl$ ), può prendere in altri casi valori superiori.

Una soluzione concentrata di ammoniaca si decompone in idrogeno e azoto, i cui volumi stanno nelle proporzioni indicate dalla formola  $H_3N$ , cioè ogni molecola si scinde in 3 atomi di idrogeno e 1 d'azoto. Una soluzione diluita, elettrolizzata con un catodo di mercurio dà luogo alla formazione di un'amalgama di ammonio e di ossigeno all'anodo, ciò che indicherebbe la decomposizione avvenire in  $H_4N$  ed  $OH$  di una molecola di  $HOH_3N$ . Quindi nel primo caso si dovrebbe assumere  $k=4$ , nel secondo  $k=2$ .

L'acido solforico in soluzione diluita si decompone in  $H_2$  e  $SO_4$ ; concentrato può fornire idrogeno al catodo, zolfo all'anodo e  $H^2S$ , ciò che dimostrerebbe una decomposizione più profonda. Delle esperienze di Geuther hanno dimostrato che dell'acido solforico diluito con  $\frac{2}{3}$  del suo volume di acqua dà fino alla temperatura di  $80^\circ$  la decomposizione elettrolitica solita; al di sopra di  $80^\circ$  diminuisce il volume relativo di  $H$  messo in libertà, e si ha deposito di solfo. A  $90^\circ$  si ha solo solfo. Coll'aumentare della diluizione cresce la temperatura alla quale si ha solo deposito di solfo. Finalmente un miscuglio di volumi uguali di acqua e acido dà a tutte le temperature solo idrogeno e ossigeno. Geuther ammette nei casi sopra accennati la possibilità di una diretta decomposizione di  $SO_3$  in  $S$  e  $O_3$ .

Secondo alcuni l'idrato potassico si decomporrebbe in  $K$  ed  $OH$ , secondo altri in  $K$ ,  $H$  ed  $O$ . La formazione di ossigeno ozonizzato nella elettrolisi degli idrati potassico e sodico, umettati soltanto con acqua, e non nel caso della soluzione ordinaria, rende più probabile la decomposizione più profonda nel caso delle soluzioni più concentrate.

Dei risultati ottenuti da Gray e anche da me (*Atti Istituto Veneto*, 1887, [6], V) nella elettrolisi di soluzioni concentrate dei solfati rameico, ferroso e zincico, con grandi densità di corrente, hanno dimostrato che è possibile la semplice dissociazione della soluzione di un sale in modo da deporsi sull'anodo l'idrato cristallizzato più stabile, mentre per soluzioni più diluite non si avrebbe che la ordinaria decomposizione dei sali.

Questi ed altri fatti, i quali, d'accordo con altri osservati in un ordine diverso di fenomeni da Planck (*Wied. Ann.* 34, p. 146,

1888) dimostrerebbero che il grado di decomposizione cresce colla concentrazione, valgono pure ad affermare che il numero degli ioni può variare col variare delle condizioni del mezzo, nel quale avviene la elettrolisi.

La supposizione che il numero degli ioni sia variabile e dipenda essenzialmente dallo stato di maggiore o minore diluizione delle soluzioni degli elettroliti, mi sembra anche d'accordo coi risultati delle deduzioni teoriche e delle ricerche sperimentali, secondo i quali si tende ad ammettere che gli ioni, i quali si trovano separati sotto l'azione della corrente, esistano già nella soluzione allo stato libero, concetto che si trova sviluppato in una recente nota di W. Ostwald e W. Nernst (*Zeits. f. Phys. Chem.* 1889, p. 120).

È bensì vero che, mentre il valore numerico di  $k$  diminuisce collo aumentare della diluizione, si ammette che cresca invece il numero delle molecole dissociate. Così si spiegherebbe perchè il valore di  $i$ , calcolato con questa equazione, come anche quello dedotto cogli altri metodi, cresca col crescere della diluizione, anche se diminuisce  $k$ . Se le variazioni delle quantità  $k$  ed  $n$  fossero tali che il numeratore della espressione di  $i$  si conservasse costante,  $i$  sarebbe costante.

Dalla detta equazione poi si deduce che la soluzione ideale, secondo il van't Hoff, per la quale  $i = 1$ , sarà quella per la quale  $k = 1$ , cioè le molecole saranno tutte non dissociate. Per i corpi non conduttori e per alcuni conduttori questa condizione si verifica colla concentrazione di 1 p. di sostanza per 100 p. di soluzione. Ma per molti altri ciò non si verifica. Il coefficiente  $k$  per i composti binari non può assumere valori diversi da 2, finchè si suppone che, qualunque sia la concentrazione della soluzione, la molecola loro abbia la costituzione data dalla formula chimica; per gli altri può assumere anche valori maggiori. Dalla equazione di Arrhenius si ha che per  $k = 2$ ,  $i = 1 + \alpha$ , per  $k = 3$ ,  $i = 1 + 2\alpha$ , ecc. Si avrebbe quindi il modo di determinare il limite di concentrazione della soluzione di un elettrolito, per il quale è applicabile l'uno o l'altro valore di  $k$ , e ciò determinando la concentrazione per la quale il valore di  $i$  soddisfa ad una delle dette relazioni.

Per i composti binari si può anche stabilire subito quale è la concentrazione per la quale tutte le molecole dovrebbero essere dissociate, poichè essa è quella per cui  $\alpha = 1$  e quindi  $i = k = 2$ .

Ora le determinazioni di Raoult per la maggior parte di essi (HCl, HBr, HI, NaCl, KI, KBr) porterebbero alla conclusione che tale soluzione sia quella di una parte in peso di sostanza in 100 p. d'acqua, mentre i calcoli dell'Arrhenius darebbero per alcuni di quei composti un valore di  $i$  sensibilmente minore di 2, per una soluzione molto più diluita.

Sfortunatamente i metodi di determinazione del coefficiente  $i$  sono fondati sopra leggi e principi, i quali sperimentalmente non si verificano entro limiti abbastanza estesi di concentrazione e di temperatura per essere qui convenientemente applicati.

Così le ultime determinazioni di Raoult sull'abbassamento del punto di congelazione dei solventi (*Zeits. f. Phys. Chem.*, 1888, II, 489) dimostrano che la legge di Blagden e Rüdorff non si verifica esattamente per tutte le concentrazioni.

Quindi quella legge non si potrebbe prendere per base per dedurre l'abbassamento molecolare del punto di congelazione per qualunque concentrazione, e quindi pel calcolo di  $i$ . Di più le recenti determinazioni di Arrhenius (ibid. 491) sullo stesso abbassamento nel punto di congelazione condurrebbero al risultato che il coefficiente  $i$ , calcolato per mezzo di esso, per i corpi non conduttori aumenterebbe collo aumentare della concentrazione della soluzione risultante, mentre per gli elettroliti diminuisce, essendo questo ultimo fatto d'accordo colla ipotesi della dissociazione. Invece l'espressione di van't Hoff  $i = \frac{t}{18,5}$  richiederebbe che il coefficiente  $i$  cresca colla concentrazione in ogni caso, poichè  $i$  deve essere proporzionale allo abbassamento molecolare  $t$ , il quale sarà diverso se non si considera sempre la soluzione della molecola del sale in uno stesso volume di acqua.

E riguardo alle prime verificazioni dello Arrhenius si deve appunto notare che nel calcolare  $i$  dallo abbassamento molecolare egli si è servito dei dati di Raoult, che si riferiscono ad una concentrazione di circa 1 p. in peso di sostanza sciolta in 100 p. d'acqua, mentre per calcolare  $i$  dal coefficiente di conducibilità molecolare si è servito di valori di  $\alpha$  i quali si riferivano a soluzioni molto più diluite (circa 1 gr. di sostanza per un litro di acqua). Quindi le concordanze fra i valori di  $i$ , calcolati nei due modi, sono soltanto apparenti, come vedremo, non reali, perchè non si

riferiscono a concentrazioni uguali. Le ultime verificazioni puro di Arrhenius (ivi 1888, II, 495) dimostrano che il rapporto fra il primo valore calcolato di  $i$  ed il secondo in generale è tanto più grande quanto maggiore è la concentrazione.

Difficoltà analoghe per un'applicazione estesa presenta il metodo di determinazione di  $i$ , mediante la diminuzione di tensione di vapore prodotta nei liquidi dalla soluzione di un corpo, nel quale si dovrebbe ammettere per ogni concentrazione sempre esatta la legge di Prinsep, la quale stabilisce che quella diminuzione di tensione sia indipendente dalla temperatura, mentre le esperienze di Tamman (*Wiedemann's Ann.*, 1885, 24), sui sali, hanno dimostrato che tale legge presenta delle eccezioni; di più si dovrebbe sempre poter trascurare la differenza tra il peso specifico dell'acqua e quello della soluzione.

Quanto al metodo di determinazione di  $i$  mediante il coefficiente isotonico, esso non può facilmente applicarsi al nostro scopo.

Ritornerei in una seconda nota sopra i due primi metodi di determinazione del coefficiente  $i$  e sulle espressioni di questa quantità, che vi si riferiscono. Ora mi occuperò di un quarto metodo, che si potrebbe avere per la stessa determinazione.

### 3. Equazione del van't Hoff relativa al fenomeno della soluzione.

— Questo metodo sarebbe fondato sopra una relazione fra la variazione della solubilità di un corpo colla temperatura ed il calore sviluppato allorchè una molecola del corpo si separa dalla sua soluzione, che è pure il calore assorbito nella soluzione della medesima quantità.

A questa relazione il van't Hoff giunse applicando all'equilibrio espresso dal simbolo: *Corpo non sciolto*  $\rightleftharpoons$  *Corpo sciolto* le leggi generali dell'equilibrio nelle soluzioni. Essa è rappresentata dalla equazione :

$$\frac{\partial \log \text{nat. } C}{\partial T} = \frac{Q}{2i T^2} \dots\dots (1),$$

nella quale  $C$  è la concentrazione della soluzione satura d'un corpo alla temperatura  $T$ ,  $Q$  la quantità di calore assorbita nella soluzione di una molecola del corpo, ed  $i$  il detto coefficiente, proprio di questo corpo.

Questa relazione indicherebbe inoltre come il segno della varia-

zione termica che accompagna l'atto della soluzione determina quello della variazione della solubilità colla temperatura  $\left(\frac{\partial l C}{\partial T}\right)$ ; quando si ha assorbimento di calore si dovrebbe avere aumento di solubilità nella soluzione, il contrario, quando si ha sviluppo di calore; se poi non si ha variazione di calore nella soluzione, vuol dire che la solubilità sarà costante.

4. *Sua applicazione all'assorbimento dei gaz.*—*Equazione di Kirchhoff.*—Applicherò anzitutto quella relazione allo assorbimento dei gas nei liquidi, ed istituirò un confronto fra l'equazione (1) applicata ai gas, per i quali ammetteremo per ora, con van't Hoff,  $i=1$ , ed un'altra equazione, che possiamo ricavare da una relazione che il Kirchhoff già fin dal 1858 (*Pogg. Ann.* 103, p. 194), deduceva dai principii della Termodinamica per l'assorbimento dei gas nei liquidi, relazione che è rappresentata dall'equazione:

$$q = - \frac{gRT^2}{J} \cdot \frac{\partial \log \text{nat. } \beta \cdot R}{\partial T}$$

nella quale  $q$  è la quantità di calore assorbita nella soluzione di una quantità in peso  $g$  del gas nella unità di peso del liquido,  $R$  è la costante dello stato aeriforme per lo stesso gas,  $T$  è la temperatura assoluta, alla quale avviene la soluzione,  $J$  l'equivalente meccanico della caloria,  $\beta$  è il coefficiente di assorbimento espresso in unità di peso, cioè il peso di gas, che viene assorbito dall'unità di peso di liquido ad una pressione uguale all'unità ed alla temperatura  $T$ ; quindi  $\beta \cdot R$  per le soluzioni acquose non è altro che il coefficiente d'assorbimento secondo la definizione del Bunsen, cioè il volume di gas, che viene assorbito dall'unità di volume di liquido nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione ridotto a  $0^\circ$  e  $760^{\text{mm}}$  di pressione.

Se vogliamo riferire la quantità  $q$  alla molecola del gas facciamo  $q = M$ , peso molecolare del gas, e indicando con  $Q$  la quantità di calore sviluppata nella soluzione di una molecola del gas avremo:

$$Q = \frac{M RT^2}{J} \frac{\partial \log \text{nat. } \beta \cdot R}{\partial T} \dots \dots (2).$$

Noi abbiamo così due espressioni del calore d'assorbimento di

un gas, la (2), e quella che si deduce dalla (1), nella quale si faccia  $i = 1$ , cioè :

$$Q = 2 T^2 \frac{\partial \log \text{nat. } C}{\partial T} \dots \dots (3).$$

Ora posto uguale a 2 il peso della molecola dell'idrogeno secondo la legge di Avogadro e quella dei volumi, il peso della molecola di un altro gas perfetto sarà dato da  $M = 2 \frac{d}{d'}$ , in cui  $d$  è la densità assoluta di esso e  $d'$  quella dell'idrogeno, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione; e se si indica con  $R'$  la costante dell'idrogeno si avrà  $MR = 2R'$ , ma  $R' = 421$ , quindi  $\frac{MR}{J} = 2$ .

Adunque per i gas perfetti, per i quali appunto si ammetto  $i = 1$  ed  $R$  è costante, le due equazioni condurranno allo stesso valore di  $Q$ .

Quando però per particolari condizioni di pressione e di temperatura, oppure per lo stato di condensazione per assorbimento in un liquido, o di diffusione in un vapore, la molecola del gas in questione subisse una qualche modificazione, cosicchè il suo peso non fosse più quello, che si deduce dal valore della densità del gas nelle condizioni normali di temperatura e di pressione, allora anche il valore di  $i$  dovrà essere assunto diverso dall'unità, e quindi quelle due espressioni non possono dare più valori concordanti di  $Q$ , se non si modificano convenientemente i valori di  $M$  e di  $i$ . Anche qui si conferma che questi due valori stanno in intima relazione fra loro.

Allo scopo di procedere in seguito al confronto dei risultati, che si ottengono mediante quelle due equazioni e nella supposizione di gas perfetti, con quelli ottenuti sperimentalmente, espongo qui sotto i risultati stessi coi dati, sui quali ho basato il calcolo di essi. Indico con  $a$  il valore  $\frac{1}{\beta \cdot R} \frac{\partial^2 \cdot R}{\partial T}$ . I calcoli sono stati fatti sulla equazione (3); le piccole differenze, che si possono avere nel calcolo colle due equazioni, dipendendo soltanto dalle differenze fra i valori sperimentali e teorici delle densità gassose:

*Ammoniaca.* — Per il calcolo di  $a$  mi son servito dei risultati di Roscoe e Dittmar. (*Ann. Chem. u. Pharm.*, 1859, cXLII, p. 317).

Abbiamo così:  $a = \frac{0,014}{0,526}$  per  $t = 20^\circ$ ;

Risulta :

$$Q = 4600.$$

*Anidride solforosa.* — Dai risultati di Sins (Ibid. 1861, cxviii, p. 333), ho calcolato  $a = \frac{0,004}{0,104}$  per  $t = 20^\circ$ ;

Risulta :

$$Q = 6400.$$

*Anidride carbonica.* — Per questo gas il calcolo di Q dalla espressione (2) fu già fatto dal Rühlmann (*Mech. Wärmetheorie*, I, 763) il quale trovò  $Q = 3350$  per  $t = 18^\circ$ . Colla (3) si trova  $Q = 3382$ .

*Idrogeno solforato.* — Il valore di  $a$  ho dedotto per la temperatura di  $20^\circ$  dalla seguente espressione del coefficiente di assorbimento (Schönfeld, *Ann. Chem. u. Pharm.*, 1855, 95).

$$c = 4,3706 - 0,083687t + 0,0005213t^2.$$

Risulta :

$$Q = 3739.$$

*Cloro.* — Il valore di  $a$  a  $20^\circ$  fu calcolato dall'espressione di Schönfeld (loco cit.) :

$$c = 3,0361 - 0,046196t + 0,0001107t^2.$$

Risulta :

$$Q = 3348.$$

*Acido cloridrico.* — Dai risultati di Roscoe e Dittmar (loc. cit.), si deduce:  $a = \frac{0,005}{0,721}$  a  $20^\circ$ ;

quindi :

$$Q = 1199.$$

*Azoto.* — Il valore di  $a$  per  $t = 20^\circ$  si deduce dalla espressione di Bunsen (*Gasom. Meth.* 1877):

$$c = 0,020346 - 0,00053887t + 0,000011156t^2;$$

quindi :

$$Q = 1142.$$

*Ossigeno.* — Per questo gas abbiamo per  $a$  lo stesso valore che per l'azoto poichè, secondo Bunsen (loc. cit.), fra il coefficiente di assorbimento dell'ossigeno e quello dell'azoto si avrebbe il rapporto costante 2,0225 per tutte le temperature. Quindi, per  $t = 20^\circ$  risulta ;

$$Q = 1141.$$

Per le soluzioni alcooliche citerò un esempio solo :

*Idrogeno.* — Il valore di  $a$  si deduce dall'espressione del Bunsen :

$$c = 0,06925 - 0,0001487t + 0,000001t^2.$$

Quindi risulta per il calore di soluzione dell'idrogeno nell'alcool :

$$Q = 285.$$

Accennerò ora brevemente alle condizioni del processo di assorbimento supposte dai due autori nello sviluppo delle loro formole.

Il Kirchhoff dedusse la sua equazione dalla considerazione del ciclo di trasformazioni reversibile seguente (\*). Supponiamo di trasformare il liquido in vapore alla temperatura  $T$ , e di lasciar espandere il vapore formato a questa temperatura fino a che esso si possa con sufficiente approssimazione considerare come un gas perfetto. Quindi mantenendo costante la temperatura e la pressione si portino a contatto fra loro il vapore e la quantità  $g$  di gas in un recipiente, la cui capacità sia uguale alla somma dei volumi dell'unità di peso del vapore e del peso del gas da sciogliersi alla pressione attuale ed alla temperatura  $T$ , e si lascino diffondere il gas ed il vapore l'uno nell'altro. Compiuta la diffusione, si comprime a temperatura costante il miscuglio finchè il vapore sia ritornato completamente allo stato liquido e tutto il gas sia stato assorbito dal liquido.

Il van't Hoff ha dedotto la sua relazione applicando la proprietà di un ciclo di trasformazioni reversibile alla diffusione che avviene a traverso a pareti semipermeabili fra due sistemi di corpi disciolti di concentrazione diversa; nel nostro caso speciale si avrebbe una

(\*) Quanto all'obbiezione, mossa da Duhem, che la diffusione, che interviene nei cicli di trasformazione, applicati da Kirchhoff, van't Hoff ed altri al fenomeno della soluzione, non sia un'operazione reversibile veggasi una nota di Gouy e Chaperon (*Journ. Phys.*, 1889, p. 44).



massa di gas, non disciolta, in presenza di una soluzione dello stesso gas, dalla quale per una variazione di temperatura si possa separare una certa quantità di gas oppure essere assorbita.

Per i gas perfetti sembra adunque che le condizioni del fenomeno siano analoghe nei due processi considerati, che cioè per l'assorbimento del gas in un liquido una diminuzione di temperatura nel solvente, produca lo stesso effetto di una corrispondente compressione di una mescolanza del medesimo gas col vapore di quel liquido, quando nei due casi le masse dei due corpi siano quelle richieste dalle leggi di solubilità, e questo in modo generale qualunque sia la natura chimica del gas.

Se ora per alcuni gas, per i quali fu determinato sperimentalmente il calore di soluzione nell'acqua, si passa al confronto fra i risultati teorici, ottenuti con queste relazioni, e gli sperimentali vediamo che non vanno d'accordo. Già Kirchhoff aveva osservato questo per la sua equazione, calcolando per mezzo di essa il valore di  $q$  per l'ammoniaca e per l'anidride solforosa, e applicando la espressione del coefficiente di assorbimento data da Schönfeld; ma anche i calcoli da me fatti sui dati di Roscoe e Dittmar e di Sims, condussero ad analoga conseguenza, e così quello fatto da Rühlmann per l'anidride carbonica. Parecchie sono le ragioni che si possono addurre per spiegare queste divergenze.

Acciocchè si possano meglio discutere queste ragioni io riferirò nella seguente tabella nella 2<sup>a</sup> colonna il peso di gas  $g$  che si scioglie nell'unità di peso d'acqua alla temperatura considerata di 20°, nella 3<sup>a</sup> il numero  $n$  di molecole d'acqua corrispondente per ogni molecola di gas, nella 4<sup>a</sup> colonna i calori di soluzione calcolati colla (3), nella 5<sup>a</sup> il numero  $n_1$  delle molecole d'acqua in cui fu sciolta una molecola del sale nelle determinazioni del Thomsen, nella 6<sup>a</sup> i calori di soluzioni  $Q$ , determinati dal Thomsen, nella 7<sup>a</sup> la frazione del volume primitivo a cui si riduce il volume della massa gassosa nell'atto dell'assorbimento, per quei gas per i quali i valori di  $n_1$  sono più prossimi.

Gas	$g$	$n$	$Q$	$n_1$	$Q_1$	$v$
H <sub>3</sub> N	0, 526	1,8	4600	200	8430	$\frac{1}{202}$
SO <sub>2</sub>	0, 104	34,2	6648	250	7700	$\frac{1}{37}$
CO <sub>2</sub>	0,9318	2,6	3382	1500	5880	
H <sub>2</sub>	2, 905	0,6	3739	900	4560	
Cl <sub>2</sub>	2, 156	1,8	3348	1000	4870	
HCl	0, 721	2,8	1199	300	17315	$\frac{1}{312}$

Anzitutto è bene notare che questa divergenza può derivare in parte dalla differente concentrazione delle soluzioni, per le quali è stato calcolato  $Q$ , e quelle per le quali è stato sperimentalmente determinato. Come per i sali, l'influenza della massa del solvente deve farsi sentire, quantunque in molto minor grado, anche per i gas, ma ci mancano i dati sperimentali per stabilirla. Noi vediamo però che la minor discordanza si ha per SO<sub>2</sub>, per il qual gas è anche relativamente minore la differenza fra  $n$  ed  $n_1$ .

Il Rühlmann (*loc. cit.*) si è pure occupato della divergenza fra la formola teorica del Kirchhoff e l'esperienza, ed ha riconosciuto già che il non potersi considerare i due gas H<sub>3</sub> N e SO<sub>2</sub> come gas perfetti nelle condizioni supposte dal Kirchhoff non bastava a spiegare quella divergenza. D'altronde vediamo come essa è presentata dal gas CO<sub>2</sub>, ed il confronto sopra stabilito dimostra che i gas SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, e Cl<sub>2</sub>, i quali certamente si trovano nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione in uno stato assai più lontano da quello di gas perfetto che non l'anidride carbonica, danno valori di  $Q$  assai più concordanti che non quest'ultimo gas. Lo stesso fatto dimostra pure insufficiente la spiegazione dedotta dalla considerazione che un miscuglio di gas e di vapore acqueo non si comporta come un miscuglio di gas di eguale natura.

Più soddisfacente mi sembra invece quella che si deduce dalla considerazione che nella mescolanza di gas molto solubili col vapor d'acqua e nella compressione di essa si abbiano dei lavori molecolari analoghi a quelli che accompagnano le combinazioni chimiche, e dal fatto che in tale mescolanza si ha una diminuzione di volume ed una variazione di temperatura, della quale non è tenuto conto nella deduzione teorica della formola del Kirchhoff, come pure dello sviluppo di calore, che si deve avere nella compressione del miscuglio. Diffatti noi osserviamo che i gas, i quali presentano una minore divergenza, anche tra quelli più solubili, sono quelli che presentano una minore riduzione di volume.

Quanto alle divergenze presentate dalla equazione di van't Hoff, queste possono dipendere dal valore assunto per il coefficiente  $i$ . Noi abbiamo supposto fin qui, seguendo il van't Hoff, che esso si possa mettere uguale all'unità. Ma la condizione perchè ciò si verifichi si è che i gas seguano la legge di Henry. Ora il van't Hoff, mentre osserva che l'acido cloridrico non segue questa legge e quindi deve per esso assumersi un valore di  $i$ , diverso dall'unità, e più precisamente uguale a 2, come si deduce dallo abbassamento molecolare del punto di congelazione delle sue soluzioni, ammette però che la seguano anche l'idrogeno solforato, l'ammoniaca e l'anidride solforosa, per i quali il detto metodo darebbe  $i = 1,03$ . Basta però consultare una discussione sui risultati delle esperienze di Roscoe e Dittmar e di Sims, già accennati, contenuta in una nota pubblicata dal Prof. Naccari con me sull'assorbimento dei gas nei liquidi (*R. Accad. delle Scienze di Torino*, vol. XV, 1879), per convincersi che tale ammissione non è conforme alla realtà, almeno per l'ammoniaca e l'anidride solforosa. Quindi anche per questi gas dovrebbe adottarsi un valore di  $i$  maggiore dell'unità. D'altronde per l'acido cloridrico anche adottando il valore  $i = 2$ , si avrebbe ancora un risultato molto differente da quello ottenuto sperimentalmente. Ma abbiamo già accennato sopra come, per le sostanze che non sono indifferenti per il solvente, il coefficiente  $i$  deve prendere valori diversi dall'unità, perchè allora si può ammettere che il peso molecolare della sostanza nella soluzione non corrisponda alla formola chimica, che ordinariamente viene attribuita alla sostanza stessa.

Noi potremmo forse ottenere dalla (2) dei valori di  $Q$  più con-

cordanti con quelli dati dall'esperienza, adottando un valore di  $M$  conveniente, considerando che nella soluzione di un gas in un liquido, e sua conseguente condensazione, può avvenire una polimerizzazione della molecola, oppure una combinazione di essa con una o più molecole di acqua. Così pure dalla equazione (1) variando convenientemente il valore di  $i$  in relazione col valore di  $M$  adottato per la (2).

A dimostrare che nello assorbimento di un gas, della natura di quelli di cui ci siamo qui occupati, possa avvenire una qualche modificazione nella costituzione della molecola di esso, si possono addurre alcuni fatti, osservati da diversi sperimentatori. Il gas cloridrico, quando è sciolto nell'acqua non può togliersi interamente da questa per mezzo di una corrente d'aria; quindi la distillazione fatta da qualcuno di una parte di esso piuttosto chimicamente combinata, che fisicamente assorbita. Il Khanhoff e il Louguinine ed il Prof. Naccari con me in esperienze sopra l'anidride carbonica, ebbero occasione di osservare che quando l'acqua è stata saturata di gas sotto una data pressione, e si venga a diminuire questa, l'acqua resta soprassaturata di gas (Naccari e Pagliani, *loc. cit.*)

È certo che la risoluzione della questione relativa alla divergenza fra le formole teoriche di Kirchoff e di van't Hoff ed i risultati dell'esperienza si avrà soltanto quando si abbiano dei dati sperimentali sul calore di soluzione dell'idrogeno, dell'ossigeno e dell'azoto.

5. *Applicazione dell'equazione di van't Hoff alla soluzione dei solidi.*—Il van't Hoff ha calcolato per mezzo della equazione (1) il calore di soluzione per alcune sostanze fondandosi sui valori di  $i$ , dati dal metodo dello abbassamento del punto di congelazione, ma la concordanza fra i calori di soluzione così calcolati e quelli, misurati direttamente, non è sempre molto soddisfacente e di più il numero di sostanze prese in esame ci sembra troppo limitato perchè si possa concludere sulla generalità della relazione in questione.

Il van't Hoff poi nella verifica fatta, ha confrontato i valori del calore di soluzione così calcolati con quelli trovati per soluzioni, la cui concentrazione era in generale molto diversa da quella delle soluzioni sature nello intervallo di temperatura per il quale è dato

il valore della variazione della solubilità applicato, senza tener conto che i calori di soluzione variano assai secondo il rapporto fra la quantità del solvente a quella del corpo sciolto.

Si può verificare la relazione (3) del van't Hoff in due modi. Nel primo modo si può calcolare il valore di  $i$  dato dall'espressione

$$i = \frac{Q}{2 \frac{\partial i C}{\partial T} T^2}$$

e vedere se questo valore così calcolato non varia col variare della temperatura; oppure, supponendo  $i$  costante colla temperatura per una data concentrazione, come dovrebbe essere secondo la teoria di van't Hoff, verificare l'equazione:

$$\frac{Q_1}{Q} = \frac{\partial_1 i C T_1^2}{\partial i C T^2}$$

nella quale  $Q_1$  e  $Q$  sono i calori di soluzione, riferiti alla molecola, quando le proporzioni fra sale e acqua sono corrispondenti alla concentrazione che si considera, alle due temperature  $T_1$  e  $T$ ,  $\partial_1 i C$  e  $\partial i C$  rappresentano le variazioni della solubilità a quelle due temperature.

Il primo modo ci permette di confrontare i valore di  $i$  così calcolati, con quelli dati dagli altri metodi.

Il secondo modo ci permette di discutere subito sulle condizioni necessarie perchè la relazione del van't Hoff sia applicabile. Supponiamo  $T_1 > T$ , il rapporto  $\frac{T_1^2}{T^2}$  sarà maggiore dell'unità. Ora si debbono anzitutto distinguere due casi:

1° Il calore di soluzione del sale diminuisce collo aumentare della temperatura, come avviene per la maggior parte dei sali, nella soluzione dei quali si ha assorbimento di calore, allora  $\frac{Q_1}{Q} < 1$  e  $\frac{\partial_1 i C}{\partial i C}$  deve essere minore dell'unità, secondo la relazione in discorso, cioè  $\partial_1 i C < \partial i C$ .

2° Il calore di soluzione cresce collo aumentare della temperatura, come avviene per la maggior parte dei sali, nella soluzione dei quali si ha sviluppo di calore, allora  $\frac{Q_1}{Q} > 1$  e quindi  $\frac{\partial_1 i C}{\partial i C}$ ,

perchè si verifichi la detta relazione, può essere maggiore o minore dell'unità, purchè  $\frac{\partial_1 C}{\partial C} \frac{T_1^2}{T^2}$  riesca  $> 1$ .

In realtà se si considera come positivo il calore sviluppato nella soluzione e come negativo quello assorbito, se ne deduce che in valore numerico assoluto il calore di soluzione cresce in tutti i casi colla temperatura, ma preferiamo considerare la variazione relativa del calore di soluzione, prescindendo dal segno.

Bisogna però subito notare come uno stesso sale può col variare della quantità di acqua, nella quale viene sciolta una quantità costante di esso, presentare l'uno o l'altro di questi casi, poichè il calore di soluzione non solo varia colla temperatura, ma anche colla concentrazione della soluzione risultante ed in generale diminuisce col crescere della concentrazione e può anche cambiare di segno, cosicchè se per un dato intervallo di temperatura e per determinati limiti di concentrazioni la relazione (1) è verificata può non esserlo per temperature diverse e per altre concentrazioni.

In una nota, che presenterò prossimamente applicherò le considerazioni ora fatte ad alcuni casi speciali, e poscia passerò a paragonare fra loro le diverse espressioni del coefficiente  $i$  di van't Hoff.

Torino, Marzo 1889.

## Sul comportamento del pirrolo e dei suoi derivati rispetto alla legge di Raoult.

Nota II di GAETANO MAGNANINI.

In questa nuova serie di determinazioni (1) io ho fatto uso del termometro di Beckmann (2); questo termometro diviso in centesimi di grado è stato costruito dal meccanico dell'Istituto fisico-chimico della Università di Leipzig; la sua scala è stata rigorosamente confrontata con quella dei due termometri Baudin da me

(1) Vedi Gazzetta Chimica, XIX, 141.

(2) Vedi Zeitschrift für physik. Chemie II, 634.

adoperati antecedentemente. I solventi impiegati sono gli stessi; per il jodolo, che è assai poco solubile nell'acido acetico e meno ancora nel benzolo, io ho adoperato come solvente il bromuro di etilene, nel quale la sostanza si discioglie sufficientemente. Il bromuro di etilene è stato seccato e distillato poco tempo prima di adoperarlo; bolliva a 130° a 752 m.m. e si congelava a 8°,55.

*α-β'-Dimetilpirrolo.*

È stato preparato distillando l'acido α-β'-dimetilpirroldicarbonico, ottenuto dall'etere acetoacetico, distillandolo con un peso maggiore del suo di carbonato potassico anidro, a piccole porzioni, in stortine di vetro ed in un bagno di lega metallica. Il prodotto ottenuto venne distillato in corrente di vapore, estratto con etere, seccato e distillato direttamente. Per questa sostanza, bollita a ricadere sull'ossido di bario per un giorno, io ho trovato il punto di ebullizione 165°,7 (corr.) a 765,0 m.m. di pressione.

a) soluzione benzolica :

	concentraz.	abbass. term.	coeff. di abbass.	peso molecolare
I.	0.4692	0°.255	0.5434	90
II.	1.0361	0. 55	0.5308	92
III.	1.6840	0. 875	0.5195	94
IV.	2.3823	1. 21	0.5079	96
V.	3.9615	1. 915	0.4834	101
VI.	7.1960	3. 215	0.4467	109
VII.	14.4077	5. 56	0.3858	127

b) soluzione acetica :

I.	0.3662	0°.145	0.3959	98
II.	2.0046	0. 75	0.3741	104
III.	6.7770	2. 38	0.3511	111
IV.	12.6901	4. 15	0.3270	119

Peso molecolare calcolato per  $C_6H_9N = 95$ .

*α-Acetilpirrolo.*

Preparato dal pirrolo con anidride acetica. La sostanza è stata purificata cristallizzandola prima dall'acqua e poi dall'etere, scolorando la soluzione eterea con nero animale. Fonde a 90°,5 (corr.).

Nell'acqua a freddo l' $\alpha$ -acetilpirrolo è pochissimo solubile. Da una esperienza che ho fatto in soluzione molto diluita risulta che si comporta in modo normale.

a) soluzione benzolica :

	concentraz.	abbass. term.	coeff. di abbass.	peso molecolare
I.	0.2282	0°.10	0.4382	111
II.	1.4652	0. 51	0.3480	140
III.	3.8508	1. 165	0.3025	161
IV.	7.3677	2. 04	0.2768	176

Per la poca solubilità della sostanza non vennero sperimentate ulteriori concentrazioni.

b) soluzione in acido acetico :

I.	0.3317	0°.115	0.3466	112
II.	1.3510	0. 47	0.3478	112
III.	2.9754	1. 00	0.3360	116
IV.	6.6934	2. 215	0.3309	117
V.	8.4678	2. 79	0.3294	118
VI.	13.0212	4. 20	0.3225	120
VII.	15.0550	4. 84	0.3214	121

Peso molecolare calcolato per  $C_6H_7NO = 109$ .

#### *Acido $\alpha$ -carbopirrolico.*

Proveniente dalla fabbrica di Kalle e Co. in Biebrich sul Reno. La purificazione ulteriore dell'acido, è stata fatta cristallizzandolo prima dall'acqua bollente, poi sciogliendolo in etere acetico, scolorando la soluzione con nero animale è precipitando con ligroina. Dopo due operazioni ho ottenuto un acido quasi bianco il quale ha dato all'analisi (1) il seguente risultato :

gr. 0,2620 di sost. dettero gr. 0,5212 di  $CO_2$  e gr. 0.1106 di  $H_2O$ .

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_6H_5NO_2$
C	54.21	54.05
H	4.69	4.50

(1) L'analisi dell'acido  $\alpha$ -carbopirrolico è l'unico criterio per decidere della sua purezza, giacchè il punto di decomposizione non è costante.



L'acido  $\alpha$ -carbopirrolico è troppo poco solubile nel benzolo per potere venire sperimentato in soluzione di questo solvente. Mi sono dovute limitare all'acido acetico nel quale l'acido  $\alpha$ -carbopirrolico è mediocrementemente solubile. Però devo dire che i risultati ottenuti non sono molto soddisfacenti ed hanno un andamento irregolare. La ragione di questo si trova nella proprietà che hanno le soluzioni acetiche dell'acido  $\alpha$ -carbopirrolico di sopraraffreddarsi ordinariamente di molto prima di congelarsi. Anche mantenendo qualche cristallino di acido acetico nella soluzione ed agitando energicamente io non sono riuscito, nelle diverse prove fatte, ad evitare un raffreddamento di 2-4 gradi al disotto del punto di congelamento della soluzione. L'effetto di questo fenomeno è un aumento irregolare nell'abbassamento termometrico, e per conseguenza una irregolare diminuzione nel peso della molecola. Le cifre che seguono, se non hanno per conseguenza un significato fisico, dimostrano però che l'acido  $\alpha$ -carbopirrolico segue la legge di Raoult.

	concentraz.	abbass. term.	coeff. di abbass.	peso molecolare
I.	0.3811	0°.15	0.3935	92
II.	0.6045	0. 22	0.3639	107
III.	0.6540	0. 275	0.4200	92
IV.	1.6303	0. 60	0.3680	105
V.	1.6811	0. 635	0.3777	104
VI.	2.5773	0. 95	0.3686	105
VII.	2.6174	0. 985	0.3762	103
VIII.	2.7025	1. 04	0.3848	101
IX.	3.2588	1. 19	0.3651	107
X.	3.6188	1. 375	0.3799	102

Peso molecolare calcolato per  $C_5H_5NO_2 = 111$ .

#### *Etere metilico dell'acido $\alpha$ -carbopirrolico.*

Ottenuto dal sale sodico dell'acido  $\alpha$ -carbopirrolico con joduro di metile. La sostanza venne purificata cristallizzandola prima dall'acqua bollente, poi scolorandola in soluzione di etere acetico con carbone animale e cristallizzandola per ultimo da una mescolanza di etere acetico e ligroina. Fonde esattamente a 73°.2.

#### *a) soluzioni in benzolo :*

	concentraz.	abbass. term.	coeff. di abbass.	peso molecolare
I.	0.2850	0°.12	0.4210	116
II.	1.0408	0. 405	0.3891	126
III.	2.0857	0. 735	0.3524	139
IV.	3.4777	1. 145	0.3292	148
V.	5.6238	1. 725	0.3067	159
VI.	9.8585	2. 735	0.2774	176

b) soluzione acetica :

I.	0.3668	0. 115	0.3135	124
II.	1.5233	0. 465	0.3052	127
III.	3.3792	1. 01	0.2988	130
IV.	9.7474	2. 77	0.2841	137
V.	14.9042	4 .07	0.2730	142

peso molecolare calcolato per  $C_8H_7NO_2 = 125$ .

*Tetrajodopirrolo (Jodolo).*

Proveniente dalla fabbrica di Kalle e Co. Le determinazioni sono state fatte sopra due preparati dei quali uno è stato purificato dall'alcool, l'altro dall'etere, precipitando, in soluzione molto concentrata, con ligroina. I due preparati, purificati con cura, hanno dato gli stessi numeri. Le determinazioni sono state fatte in soluzione di bromuro di etilene e sono state estese fino a concentrazioni vicine alla saturazione; i pesi molecolari sono stati calcolati assumendo per abbassamento molecolare delle soluzioni nel bromuro di etilene il valore 117.9.

Nell'acido acetico il jodolo è assai poco solubile. Da una determinazione fatta in soluzione molto diluita risulta che il suo comportamento è normale. In soluzione diluitissima di bromuro di etilene ho ottenuto valori normali, i quali però crescono assai rapidamente; alla concentrazione dell'uno per cento si ottiene già un peso molecolare superiore di  $\frac{1}{4}$  a quello richiesto dalla formola  $C_4J_4NH$ .

a) soluzione acetica :

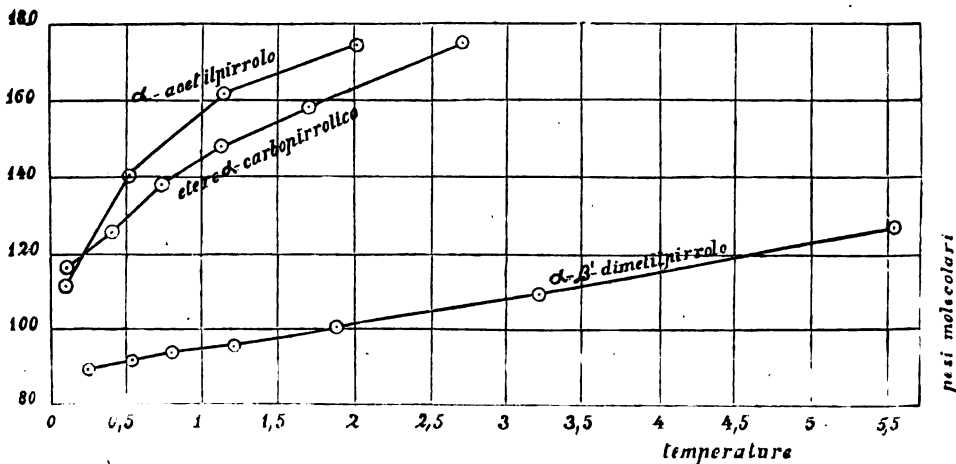
	concentraz.	abbass. term.	coeff. di abbass.	peso molecolare
I.	0.4024	0°.03	0.0745	523

b) soluzione in bromuro di etilene:

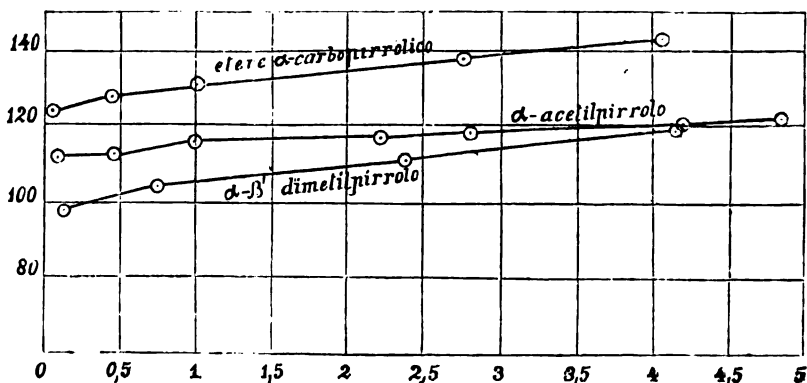
I.	0.0694	0.015	0.2161	545
II.	0.2550	0.05	0.1960	600
III.	0.3269	0.06	0.1835	643
IV.	1.0111	0.17	0.1681	701
V.	1.8000	0.30	0.1666	707
VI.	1.9225	0.315	0.1638	719
VII.	2.3079	0.385	0.1667	707
VIII.	2.3715	0.39	0.1653	713

Peso molecolare calcolato per  $C_4J_4NH=571$ .

Se si portano sopra un sistema di assi, come ascisse, gli abbassamenti termometrici e, come ordinate, i pesi molecolari trovati per una stessa sostanza, si ottengono delle curve, l'andamento delle quali per soluzioni benzoliche, è indicato dal seguente disegno:



In soluzioni acetiche quelle curve si modificano nel modo seguente:



## CALCOLO SECONDO ARRHENIUS.

Le concentrazioni notate nei quadri precedenti si riferiscono ad un peso di solvente eguale a 100. Come ho fatto nella mia Nota precedente, dò nei quadri seguenti, i valori delle concentrazioni (in peso) riferite ad un volume di soluzione eguale a 100., ed i nuovi coefficienti di abbassamento che ne risultano. Nella prima colonna si trovano le densità delle diverse soluzioni, calcolate come feci allora; e nella quarta colonna si trovano i nuovi pesi molecolari calcolati assumendo per nuovi abbassamenti molecolari i valori precedenti divisi ciascuno per la densità dei solventi rispettivi. Le densità del benzolo, del bromuro di etilene e delle soluzioni fatte in questi due solventi sono state determinate alla temperatura di 12°, quelle dell'acido acetico e delle soluzioni acetiche alla temperatura di 20°; in ogni caso le densità sono riferite a quella dell'acqua presa alla medesima temperatura. In queste condizioni le densità dei solventi sono state trovate:

per il benzolo  $d = 0.8875$

per l'acido acetico  $d = 1.0520$

per il bromuro di etilene  $d = 2.1896$

 *$\alpha$ - $\beta'$ -Dimetilpirrolo.*

## a) soluzione benzolica :

	densità	concentrazione	coefficiente	peso molecolare
I.	0.8877	0. 414	0.616	89
II.	0.8879	0. 910	0.604	91
III.	0.8881	1. 470	0.595	92
IV.	0.8883	2. 066	0.585	94
V.	0.8889	3. 386	0.565	97
VI.	0.8900	5. 974	0.538	102
VII.	0.8926	11. 238	0.494	111

## b) soluzione acetica:

I.	1.0516	0. 383	0.378	97
II.	1.0496	2. 063	0.363	101
III.	1.0438	6. 624	0.359	103
IV.	1.0366	11. 672	0.355	104

*$\alpha$ -Acetilpirrolo.*

## a) soluzione benzolica:

	densità	concentrazione	coefficiente	peso molecolare
I.	0.8879	0. 202	0.495	111
II.	0.8895	1. 284	0.397	139
III.	0.8936	3. 312	0.351	157
IV.	0.8991	6. 169	0.330	166

## b) soluzione in acido acetico:

I.	1.0522	0. 347	0.331	111
II.	1.0527	1. 403	0.334	111
III.	1.0534	3. 043	0.328	112
IV.	1.0553	6. 620	0.334	111
V.	1.0561	8. 244	0.336	110
VI.	1.0583	12. 200	0.344	107
VII.	1.0595	13. 861	0.349	106

*Etere metilico dell'acido  $\alpha$ -carbopirrolico.*

## a) soluzione benzolica:

	densità	concentrazione	coefficiente	peso molecolare
I.	0.8881	0.251	0.478	115
II.	0.8895	0. 916	0.442	124
III.	0.8916	1. 821	0.403	136
IV.	0.8941	3. 005	0.381	144
V.	0.8986	4. 781	0.360	153
VI.	0.9072	8. 140	0.335	164

## b) soluzione in acido acetico:

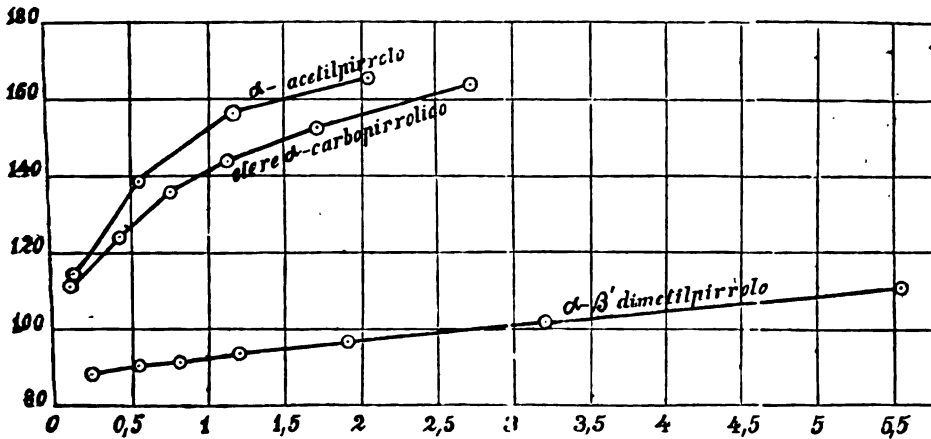
I.	1.0523	0. 385	0.298	124
II.	1.0535	1. 590	0.292	126
III.	1.0553	3. 449	0.289	127
IV.	1.0616	9. 428	0.293	126
V.	1.0666	13. 834	0.294	125

*Jodolo.*

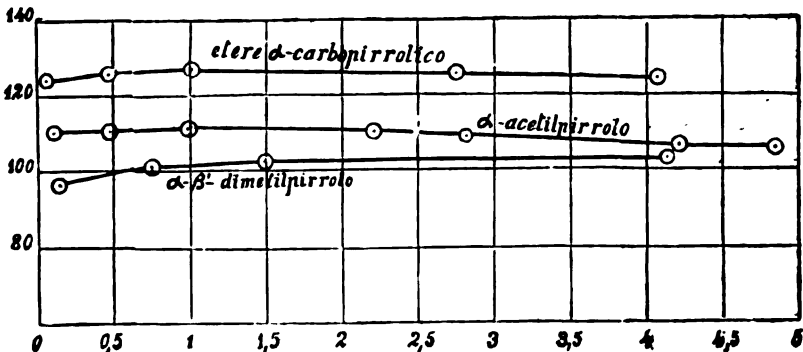
soluzione in bromuro di etilene :

	densità	concentrazione	coefficiente	peso molecolare
I.	2.1902	0.151	0.993	541
II.	2.1918	0.557	0.897	599
III.	2.1924	0.714	0.840	640
IV.	2.1983	2.200	0.772	696
V.	2.2051	3.898	0.769	699
VI.	2.2059	4.159	0.756	714
VII.	2.2094	4.986	0.772	696
VIII.	2.2095	5.113	0.762	706

Il seguente disegno dimostra come si modifichi l'andamento delle curve dell' $\alpha\beta'$ -dimetilpirrolo, dell' $\alpha$ -acetilpirrolo e dell'etere  $\alpha$ -carbopirrolico, in soluzione di benzolo, quando le concentrazioni vengono riferite ad un volume di soluzione eguale a 100:



Per l' $\alpha$ -acetilpirrolo e per l'etere  $\alpha$ -carbopirrolico la variazione è ancor più evidente in soluzione acetica, dove ad una curva ascendente se ne sostituisce una discendente:



Dalle esperienze descritte in questa e nella mia precedente comunicazione risulta che soamente il pirrolo, in soluzione benzolica, non segue la legge di Raoult. Tutti i suoi derivati fin qui studiati hanno un comportamento normale. Va notato inoltre, che i pirroli terziarii e l' $\alpha$   $\beta'$ -dimetilpirrolo, non fanno eccezione alla legge di Raoult, come non lo fanno gli analoghi derivati dal fenolo studiati dal Prof. Paternò.

Padova—Istituto Chimico—Marzo 1889.

### Sui derivati nitrici degl'indoli.

Nota di CARLO ZATTI.

I derivati nitrici degli indoli non sono stati ancora ottenuti, perchè fino a questi ultimi tempi la preparazione di queste sostanze era congiunta a grandi difficoltà. Ora per le brillanti sintesi del Fischer gli omologhi dell'indolo sono divenuti corpi accessibilissimi, sebbene quest'ultimo sia ancora un preparato piuttosto raro.

Io ho intrapreso, in seguito alle mie ricerche pubblicate recentemente (1), lo studio dei derivati nitrici degli indoli e do in questa Nota la descrizione dei composti che ho ottenuto finora per

#### *l'Azione dell'acido nitrico sul metilchetolo.*

Mentre il pirrolo ed i suoi omologhi vengono distrutti dall'acido nitrico, il metilchetolo può venire trasformato direttamente nei suoi derivati nitrici. Il metodo da me seguito in questa ricerca è stato il seguente. In 10 parti di acido nitrico concentrato ( $d = 1,50$ ), raffreddato con una miscela di neve e sale, introdussi una parte di metilchetolo a piccole porzioni per volta. La reazione, se l'acido è mantenuto freddo e se la miscela viene continuamente agitata, non è molto energica. Il metilchetolo si scioglie nell'acido nitrico a poco a poco, colorando il liquido dal rosso al

(1) Rendiconti della R. Acc. Lincei IV (2° sem.) 184, e V (1° sem.) 221 e Gazz. chim. 18. 406, 19. 107.

bruno assai carico. A reazione terminata la massa diventa quasi solida e d'un colore rosso bruno. Il prodotto della reazione, separato dall'eccesso di acido nitrico mediante filtrazione, viene disteso sopra una piastra porosa. Si ottiene in tal modo una materia, che varia nel suo colore, a seconda che la reazione del metilchetolo sull'acido fu più o meno energica, dal giallo rossastro al rosso bruno. Il metodo migliore per la purificazione di questo prodotto è di scioglierlo nell'alcool a caldo, ove è discretamente solubile, trattarlo con nero animale, ed alla soluzione concentrata, aggiungere poca acqua. Si separa in tal modo dopo lungo riposo, una sostanza cristallizzata in aghetti colorati in giallo ranciato, che per successive cristallizzazioni e trattamento con nero animale, acquista un colore più chiaro. Il nuovo composto non fonde, ma si decompone col riscaldamento in una massa nera, e scaldato bruscamente sulla lamina di platino deflagra. La sua soluzione alcoolica ed acquosa ha reazione debolmente acida.

Le analisi diedero numeri, che corrispondono a quelli richiesti da un

*Dinitrometilchetolo* ( $C_9 H_7 N_3 O_4$ ).

I. 0,1558 gr. di sostanza diedero 0,2802 gr. di  $CO_2$  e 0,0478 gr. di  $H_2O$ .

II. 0,1090 gr. di sostanza diedero 17 c. c. di azoto misurati a 766,6<sup>mm</sup> ed alla temperatura di 7°.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_9 H_7 N_3 O_4$
	I.	II.	
C	49,04	—	48,86
H	3,40	—	3,16
N	—	19,02	19,00

Il dinitrometilchetolo è pochissimo solubile nell'acqua anche bollente, solubile nell'alcool, nell'etere acetico, nell'acido acetico, a caldo, poco solubile nel benzolo e nel cloroformio. Come dissi ha reazione acida, si scioglie negli idrati e nei carbonati alcalini, e dà un sale baritico, sia che lo si sciolga nell'acqua di barite o lo si faccia bollire con carbonato baritico. Dà anche un sale ar-



gentico, sciogliendolo nella quantità necessaria di ammoniaca, diluendo con acqua, e precipitando la soluzione con nitrato di argento, dopo aver scacciato l'eccesso di ammoniaca. Il sale argenteo in tal modo ottenuto, è d'un aspetto gelatinoso, giallognolo e si rapprende per raffreddamento e lungo riposo in una massa molle e gialla.

Il composto ora descritto è dunque un dinitrometilchetolo, in cui almeno un residuo nitrico deve necessariamente trovarsi nel nucleo aromatico dell'indolo; mi è sembrato perciò interessante di vedere se, variando la concentrazione dell'acido nitrico fosse possibile di ottenere un mononitrometilchetolo, in cui il residuo nitrico rimpiazzasse l'idrogeno metinico tetrolico del metilchetolo. La densità dell'acido adoperato era di 1,47. La reazione questa volta è assai lenta e non avviene se non si riscalda leggermente il liquido, dopo aggiunto il metilchetolo. Il prodotto della reazione venne diluito con acqua; in questo modo si separa una sostanza rosso-bruna che, filtrata, lavata e seccata sopra una piastra porosa, fu fatta cristallizzare ripetutamente dall'alcool diluito, impiegando nero animale.

Il composto così ottenuto mantiene anche dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool un colore giallo marcato, ma si arriva ad ottenerlo quasi perfettamente bianco sciogliendolo nell'acido acetico e precipitandolo dalla soluzione con acqua.

L'analisi diede numeri che si avvicinano a quelli richiesti dalla formola di un dinitrometilchetolo.

I. 0,1450 di sostanza diedero 22 c. c. di azoto, misurati a 760,<sup>mm</sup> 7 e alla temperatura di 5°,6.

II. 0,1252 di sostanza diedero 19,2 c. c. di azoto, misurati a 756,<sup>mm</sup> 8 ed alla temperatura di 6°,5.

In 100 parti:

trovato		calcolato per le formole	
i.	ii.	$C_9 H_8 N_2 O_2$	$C_9 H_7 N_3 O_4$
N	18,50	18,53	15,90
			19,00

Il composto ottenuto in tal modo non fonde ma si decompone col riscaldamento. È quasi insolubile nell'acqua ed è più solubile del dinitrometilchetolo già descritto tanto nell'alcool che nell'etere acetico. È poco solubile nel benzolo, si scioglie nell'acido acetico,

da cui viene precipitato dall'acqua. Non sembra cristallino, ma si presenta sotto forma di una polvere leggerissima.

Si scioglie nei carbonati alcalini e dà un sale sodico ed un sale argentico come il precedente composto. Questo secondo nitrocomposto che si forma per azione di un acido nitrico più diluito sul metilchetolo sembra dunque essere un isomero di quello descritto più avanti, sebbene io non sia riuscito fin ora ad averlo allo stato di perfetta purezza. In ogni modo dalle mie esperienze risulta, che per azione dell'acido nitrico sul metilchetolo si formano di preferenza derivati nitrici bisostituiti.

In quanto alla posizione dei residui nitrici nei composti descritti, nulla posso dire per ora e la determinazione di questa sarà oggetto di ulteriori ricerche.

Mi riservo inoltre di pubblicare in una prossima Nota lo studio dei prodotti di ossidazione e di riduzione delle sostanze qui descritte. Contemporaneamente estenderò le mie ricerche all'acido  $\alpha$ -indolcarbonico ed alla sua anidride per completare lo studio dei derivati nitrici degli indoli.

Padova, Istituto chimico, marzo 1889.

---

### Sull'eulite.

Nota di G. CIAMICIAN e C. ZATTI.

---

Nei grandi trattati di chimica organica p. es. in quello del Beilstein (1), si trovano descritte due sostanze chiamate *eulite* e *dislite*, che furono ottenute molti anni or sono da Baup (2) per azione dell'acido nitrico sull'acido citraconico, e che furono poi studiate più recentemente (1871) da Bassett (3). A questi due corpi eulite e dislite vengono attribuite le formole  $C_6H_6N_4O_7$  e  $C_8H_8N_4O_6$ , che sono molto singolari, se si considera che la sostanza da cui questi due derivati prendono origine, l'acido citraconico ( $C_5H_8O_4$ ), contiene uno o due atomi di carbonio di meno. Ci è sembrato perciò

(1) I vol. pag. 623, 1887 (2<sup>a</sup> ediz.).

(2) L. Ann. 81, 96.

(3) Jahresbericht für das Jahr 1871.

interessante sottoporre questi due corpi ad una nuova ricerca, anche perchè trattandosi probabilmente di derivati nitrici della serie alifatica, il loro studio non doveva essere privo d'importanza.

Diremo subito che anche seguendo le indicazioni di Baup e di Bassett non siamo riusciti finora ad ottenere che l'eulite, l'altro composto, la dislite, sembra non essersi formato nelle nostre esperienze.

Noi abbiamo impiegato acido citraconico purissimo e, conformemente alle prescrizioni degli autori citati, un acido nitrico, che a 15°5 aveva la densità 1,45. L'acido citraconico venne sciolto a freddo o a debole calore, a 10 gr. per volta, in 15 gr. d'acido nitrico e la soluzione, che avviene con assorbimento di calore, venne scaldata, fino al cominciare della reazione; questa si compie con viva ebollizione del liquido e forte sviluppo di vapori nitrosi. Il prodotto che ne risulta è una soluzione alquanto densa, che gli autori consigliano versare nell'acqua, ma che noi, dopo alcune prove, abbiamo creduto conveniente abbandonare a se stessa per qualche tempo, perchè col raffreddamento incomincia a separarsi una materia bianca e cristallina, che dopo alcune ore è tanto cresciuta in quantità, da trasformare il prodotto della reazione in una massa semisolida. Durante il raffreddamento si nota un lento ma continuo sviluppo di gaz. Filtrando su lana di vetro mediante una tromba aspirante, si separa la materia solida dal liquido acido, che abbandonato a se stesso per qualche giorno sulla calce, dà nuove quantità di sostanza cristallina, che vengono separate nello stesso modo. Il liquido venne in fine trattato con acqua, ma su questa parte del prodotto ritorneremo in fine della presente Nota.

La materia solida così ottenuta, lavata con acqua fredda e seccata nel vuoto, fonde a 185° e questo punto di fusione ci fece credere in principio di avere ottenuta la dislite, che secondo gli autori fonde a 189°. Ben presto però ci siamo accorti che la cosa era ben diversa.

Facendo cristallizzare il prodotto dall'alcool, il suo punto di fusione si fa più basso e si arriva in fine a 102-102°5. Sciogliendolo invece nell'etere acetico e precipitando la soluzione con etere petrolico siamo riusciti, ripetendo più volte questo trattamento, ad ottenere un composto di reazione acida, che fondeva a 201-202°5. La sostanza però era priva di azoto e non tardammo a convin-

cerci trattarsi di *acido mesaconico*. L'analisi venne a togliere ogni dubbio.

0,1773 gr. di materia dettero 0,3018 di  $\text{CO}_2$  e 0,0775 gr. di  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$
C	46,22	46,15
H	4,86	4,61

In seguito a questo fatto abbiamo trattato a freddo tutto il prodotto, quello contenuto nelle soluzioni madri e quello non sottoposto ancora alla cristallizzazione, con una soluzione di carbonato sodico. La parte rimasta indisciolta, lavata e seccata nel vuoto è l'eulite. Per purificare questa sostanza giova, meglio della cristallizzazione dall'alcool bollente, scioglierla nel benzolo e precipitare la soluzione con etere petrolico. Si ottengono aghi senza colore, che fondono a  $101-102^{\circ},5$ .

Le analisi dettero i seguenti risultati (1):

1. 0,2147 gr. di materia dettero 0,2338 gr. di  $\text{CO}_2$  e 0,0531 gr. di  $\text{H}_2\text{O}$ .

2. 0,1464 gr. di materia svolsero 28 cc. d'azoto misurato a  $7^{\circ}$  e 743,5 mm.

3. 0,2070 gr. di materia dettero 0,2254 gr. di  $\text{CO}_2$  e 0,0510 gr. di  $\text{H}_2\text{O}$ .

4. 0,1586 gr. di materia svolsero 30 cc. d'azoto misurato a  $8^{\circ}$  e 770 mm.

5. 0,1820 gr. di materia dettero 0,1970 gr. di  $\text{CO}_2$  e 0,0504 gr. di  $\text{H}_2\text{O}$ .

6. 0,1562 gr. di materia svolsero 29,8 cc. d'azoto misurato a  $10^{\circ}$  e 761,5 mm.

7. 0,1826 gr. di materia dettero 0,1974 gr. di  $\text{CO}_2$  e 0,0460 gr. di  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 parti :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	29,65	—	29,70	—	29,52	—	29,48
H	2,74	—	2,73	—	3,08	—	2,79
N	—	22,60	—	22,61	—	22,84	—

(1) Le prime quattro analisi furono fatte con la sostanza purificata solamente per cristallizzazione dall'alcool e dal benzolo, le ultime tre invece con la sostanza lavata con carbonato sodico e cristallizzata dal benzolo ed etere petrolico.

Da queste analisi risulta che l'eulite ha realmente la formola :



la quale richiede :

C	29,27
H	2,46
N	22,76.

Questa formola venne confermata dalla determinazione del peso molecolare fatta col metodo di Raoult, già largamente sperimentato in questo Istituto. Le determinazioni furono eseguite coll'apparecchio di Beckman in soluzione d'acido acetico glaciale. Il solvente fondeva a 16,44-16°,45.

	concentrazione	abbassamento termometrico	peso molecol.
I	0,8468	0°,135	245
II	2,3111	0°,357	250

La formola  $C_6H_8N_4O_7$  richiede 246.

L'eulite è quasi insolubile nell'acqua e nell'etere petrolico, si scioglie invece facilmente, massime a caldo, nell'alcool, nel benzolo e nell'etere acetico. È inoltre insolubile negli alcali freddi e negli acidi, e può venire riscaldata con acido solforico concentrato senza subire alterazione. Nella potassa si scioglie a caldo, dando una soluzione colorata in giallo.

Non sarà certo cosa facile determinare la costituzione di questo composto, e su questo argomento speriamo di potere fare a suo tempo una nuova comunicazione. Per ora vogliamo dire che i riducenti fin qui sperimentati non ci dettero buoni risultati. Non abbiamo ottenuto che ammoniaca e delle sostanze brune e resinose, poco adatte a darci quegli schiarimenti di cui andiamo in traccia.

Vogliamo infine notare che il liquido acido, da cui abbiamo ottenuta l'eulite ora descritta, dà per trattamento con acqua una materia oleosa, che dopo qualche tempo si solidifica. Da questa si possono ottenere per trattamento con alcool, carbonato sodico, benzolo ed etere petrolico, nuove quantità di eulite. Il rendimento di questo interessante composto è però sempre assai meschino, da 100 gr. di acido citraconico non se ne ottengono che pochi grammi. Il liquido acquoso, che acquista, se lo si neutralizza con potassa, soda o ammoniaca, un intenso colore rosso-bruno, contiene notevoli quantità d'acido mesaconico.

È da notarsi che l'acido maleico non subisce per trattamento coll'acido nitrico una trasformazione simile a quella dell'acido citraconico, di cui è l'omologo inferiore.

Padova, Istituto Chimico, aprile 1889.

### Sulla costituzione del lepidene.

Nota di GAETANO MAGNANINI ed ANGELO ANGELI.

Nel corso di una ricerca istituita allo scopo di portar luce sulla natura delle numerose isomerie che si riscontrano nei derivati del lepidene, e di determinare i pesi molecolari dei diversi isomeri col metodo di Raoult, noi ci siamo accorti che l'idrossilepidene  $C_{26}H_{32}O_2$  che si forma nella riduzione dell'ossilepidene ottaedrico (1) è identico al bidesile ottenuto alcuni mesi or sono, accanto all'isobidesile, da Knoevenagel (2) per azione del jodio sul composto sodico del desossibenzoino.

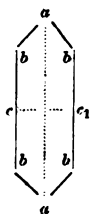
Diremo prima di tutto che come punto di fusione dell'idrossilepidene, cristallizzato dall'acido acetico, Zinin dà la temperatura di 251°. Noi abbiamo però fatto cristallizzare l'idrossilepidene dal benzolo ed abbiamo trovato come punto di fusione, la temperatura di 254-255°, la quale rimane la stessa anche facendo cristallizzare diverse volte la sostanza dallo stesso solvente. Questa temperatura è quella che Knoevenagel dà come punto di fusione del bidesile, cristallizzato dal benzolo. Noi abbiamo inoltre preparato il bidesile, lo abbiamo purificato da questo solvente, ed abbiamo trovato che il bidesile e l'idrossilepidene fissati allo stesso termometro fondono nel modo identico a 254-255°. Recentemente H. C. Fehrlin (3) ha osservato che il bidesile, dopo di essere stato bollito per qualche ora con una grande quantità di alcool, fonde a 260-261°; ora noi abbiamo fatto bollire l'idrossilepidene per cinque ore con molto alcool e siamo anche riusciti ad innalzarne il punto di fusione fino a 260°.

(1) Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie, 1875, 409.

(2) Berl. Berichte XXI, 1358.

(3) Berl. Berichte XXII, 553.

Abbandonando soluzioni benzoliche di bidesile e di idrossilepidene alla evaporazione spontanea, abbiamo ottenuto dei cristalli imperfettamente sviluppati delle due sostanze. Il dott. G. B. Negri ha avuto la compiacenza di confrontarli cristallograficamente, ed ecco quanto egli ci ha comunicato:



*Bidesile.* In mezzo a formazioni dendritiche, irregolari, senza limiti cristallograficamente definiti, notansi delle sezioni esagonali piccolissime con due lati allungati e gli altri quattro spesso eguali tra loro e più corti. Tali esagoni sono simmetrici rispetto alla bisettrice degli angoli in  $a$  o secondo una retta normale ad essa ( $c_1$ ) fig. 1.

Fig. 1. L'angolo in  $a = 108^{\circ}.20'$ , media di 7 angoli coi limiti  $109^{\circ}.10'$  e  $107^{\circ}.05'$ ; quello in  $b = 126^{\circ}.15'$ , media di 7 angoli misurati coi limiti  $127^{\circ}.20'$  e  $125^{\circ}.30'$ . Oltre alle sezioni esagonali si osservano dei cristallini di dimensioni microlitiche, sotto forma di bastoncini, rettangolari alcune volte, altre volte con contorno assimetrico, i quali si estinguono nella maggior parte dei casi nel senso della loro lunghezza, mentre le sezioni maggiori esagonali, di natura polisintetica, non si estinguono mai sotto alcuna orientazione rispetto ai nicol. Tali cristalli microscopici perdono poche ore dopo estratti dal solvente la loro trasparenza e si mostrano bianchi ed opachi.

*Idrossilepidene.* Cristalli microscopici di aspetto assai simile ai precedenti. Anche in questa sostanza si osservano sezioni esagonali, talvolta con lati pressochè uguali, e con angoli piani quasi eguali a quelli del bidesile. Dalle misure si ebbe analogamente:

$$\begin{aligned} a &= 107^{\circ}.40' \text{ media di 8 angoli coi limiti } 108^{\circ}.20' \text{ e } 107^{\circ} \\ b &= 125^{\circ}.30' \text{ " " 8 " " " } 124^{\circ} \text{ e } 126^{\circ}.40' \end{aligned}$$

Come nel bidesile si notano cristalli di dimensioni microlitiche, allungati, rettangolari od assimetrici, i quali quasi sempre si estinguono quando coincidono nel senso della loro lunghezza con una sezione principale dei nicol. I cristalli di questa sostanza appena estratti dal solvente si mostrano trasparenti e con vivi colori di interferenza, però poche ore dopo diventano interamente opachi.

L'apparenza molto simile delle due sostanze, tanto da scambiarle, le sezioni esagonali con angoli piani eguali, per l'approssimazione

colla quale vennero misurati, e la estinzione retta nei cristalli semplici non lasciano dubbio sulla identità del bidesile e dell'idrossilepidene.

Noi abbiamo trovato inoltre che l'idrossilepidene trattato con acido solforico concentrato dà una soluzione verde, la quale è identica a quella che nelle medesime condizioni danno il bidesile e l'isobidesile; dopo un certo tempo il color verde scompare e si ottiene una soluzione bruna.

L'identità dell'idrossilepidene col bidesile di Knoevenagel è un fatto importante giacchè permette di dedurre la natura chimica del lepidene, la costituzione del quale è ancora un problema non risolto (1). Noi abbiamo potuto ottenere il lepidene per eliminazione di acqua dal bidesile e dall'isobidesile; inoltre per meglio caratterizzare la natura dell'idrossilepidene lo abbiamo trasformato in tetrafenilpirrolo per azione della ammoniaca, analogamente a quanto è stato fatto da Garrett (2) coi due bidesili. È unicamente di queste esperienze che noi ci occupiamo in questa Nota, riservandoci di esporre le ricerche già iniziate sui derivati del lepidene in un'altra comunicazione.

*Azione dell'acido cloridrico sui due bidesili.*

La trasformazione del bidesile e dell'isobidesile in lepidene avviene nelle stesse condizioni e quantitativamente, riscaldando per due ore in tubo chiuso le due sostanze con dieci volte il loro peso di acido cloridrico concentratissimo, saturo ad 8°, alla temperatura di 130-140°. Il contenuto di ciascun tubo venne trattato con molta acqua, filtrato e fatto cristallizzare ripetutamente dall'acido acetico glaciale e finalmente dall'alcool assoluto

(1) Quando questa ricerca era quasi compiuta ci siamo accorti che Francis Japp e Felix Klingemann (Berl. Berichte XXI, 2934) in un lavoro sopra un modo di formazione del benzoamarone, in una nota a pie' di pagina, hanno espresso l'idea che il lepidene possa essere un tetrafenilfurfurano. Gli autori non hanno però portato alcun fatto in appoggio della loro ipotesi. Del resto già 20 anni fa Dorn (Jahresb. 1869, 498) aveva supposto che il lepidene ed il tionessal fossero rispettivamente derivati del furfurano e del tiofene, sebbene quest'ultimo non fosse ancora conosciuto.

(2) Berl. Berichte XXI, 3107.



L'analisi del lepidene ottenuto dal bidesile ha dato il seguente risultato :

gr. 0,2141 di sost. dettero gr. 0,7082 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1086 di  $\text{H}_2\text{O}$   
In 100 parti :

	trovato	calcolato per $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}$
C	90,21	90,32
H	5,63	5,37

Una determinazione di peso molecolare col metodo di Raoult fatta in soluzione di naftalina (p. f.  $79^\circ$ , 60) fusa, giacchè il lepidene è quasi insolubile nell'acido acetico glaciale a freddo, ha dato il risultato seguente: gr. 0,0526 di sostanza disciolti in gr. 7,16 di naftalina dettero un abbassamento di  $0^\circ,16$ .

Da cui si calcola, assumendo come abbassamento molecolare, la costante di Raoult :

concentrazione	coeff. di abb.	peso molecol. trov.	calcolato per $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}$
0,734	0,218	376	372

L'analisi del lepidene ottenuto dall'isobidesile ha dato il seguente risultato :

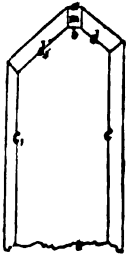
gr. 0,2376 di sost. dettero gr. 0,7870 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1173 di  $\text{H}_2\text{O}$ .  
In 100 parti :

	trovato	calcolato per $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}$
C	90,33	90,32
H	5,49	5,37

Tanto il lepidene ottenuto dal bidesile quanto quello ottenuto dall'isobidesile fondevano esattamente a  $172-172^\circ,5$  e non ci è riuscito per successive cristallizzazioni dell'acido acetico e per ultimo dell'alcool assoluto, di innalzarne il punto di fusione che Zinin (1) ha trovato per il suo lepidene alla temperatura di  $175^\circ$ . Diremo però che anche un saggio del lepidene di Zinin, purificato alla stessa guisa, fondeva, allo stesso termometro, costantemente a  $172-172^\circ,5$ . L'identità poi dei lepideni ottenuti dai due bidesili

(1) Loco citato.

col lepidene di Zinin è dimostrata inoltre dal seguente confronto cristallografico, fatto sopra cristalli imperfettamente sviluppati, il quale dobbiamo alla consueta cortesia del dott. G. B. Negri; i cristalli si sono separati dalle soluzioni in alcool assoluto.



*Lepidene dal bidesile.* Cristalli laminari, trasparenti i quali veduti al microscopio mostrano delle sezioni come la fig. 2 con piccole modificazioni da questo tipo; talvolta manca la faccetta terminale m. Gli angoli piani fra  $c, d$  e  $c', d'$ , sono uguali; gli spigoli  $a$  e  $b$  formano angolo retto con  $c, c'$

Dalle misure si ebbe:

$$c : d = 127,^{\circ}10 \quad n = 12 \quad \text{limiti: } 126^{\circ},05' \text{ e } 128^{\circ}$$

Estinzione retta secondo  $c$ .

*Lepidene di Zinin.* Ha la stessa apparenza come il precedente, e si presenta sotto forma di pagliuzze estremamente sottili che danno vivi colori di interferenza e si estinguono secondo i lati maggiori, mostrandosi quasi sempre in sezioni rettangolari assai allungate, rotte alle due estremità. Raramente si trovano sezioni terminate alle estremità le quali mostrano simmetria ed angoli piani uguali alle sezioni effeggiate nella fig. 2.

Infatti dalle misure si ebbe:

$$c : d = 127^{\circ},26' \quad n = q \quad \text{limiti: } 126^{\circ} \text{ e } 128^{\circ},30'$$

Estinzione sempre retta.

*Lepidene dall'isobidesile.* Anche questo lepidene è perfettamente identico ai due primi per l'estinzione ed angoli piani osservati.

#### *Azione dell'ammoniaca sopra l'idrossilepidene.*

Un grammo di idrossilepidene venne riscaldato a  $150^{\circ}$  per 6-7 ore in tubo chiuso, con 10 gr. di ammoniaca alcoolica. Il contenuto dei tubi venne poi filtrato, lavato con alcool e trattato con etere il quale lo discioglie quasi completamente. La soluzione eterica abbandona una sostanza la quale venne purificata cristallizzandola diverse volte dall'acido acetico glaciale bollente, dal quale si separa per raffreddamento in aghi filiformi bianchissimi. Fonde

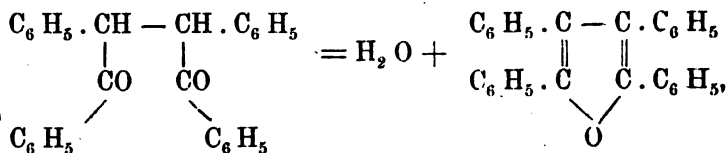
costantemente a 214° e possiede la composizione e le proprietà del tetrafenilpirrolo (1).

Una determinazione di azoto ha dato il seguente risultato: gr. 0,2452 di sost. dettero 8,1 c.c. di azoto misurati alla temperatura di 10°,6 ed alla pressione di 765,9 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N
N	3,97	3,77

Dai fatti esposti risulta che il lepidene, ottenuto 22 anni sono da Zinin per azione dell'acido cloridrico sul benzoïno, ha la costituzione di un tetrafenilfurfurano. Noi abbiamo infatti dimostrato che il lepidene si forma dai due bidesili per eliminazione di acqua e questa reazione è senza dubbio da rappresentarsi colla seguente eguaglianza:

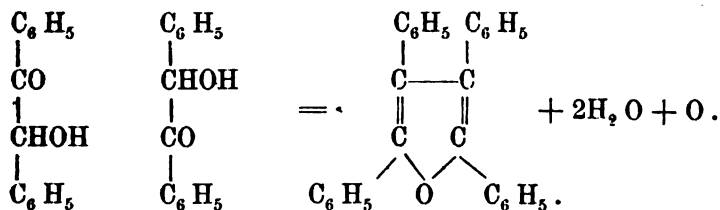


analogamente alla formazione di altri derivati del furfurano dai  $\gamma$ -dichetoni, ed ammettendo il passaggio attraverso la forma desmotropica. Questa attitudine a dare un derivato del furfurano è senza dubbio la causa della colorazione verde che danno il bidesile e l'isobidesile coll'acido solforico concentrato, giacchè abbiamo constatato che anche il lepidene purissimo dà la medesima reazione, trattato collo stesso reattivo; anche il difenacile (2), il quale si trasforma quantitativamente per azione dell'acido cloridrico concentrato in difenilfurfurano, dà con acido solforico concentrato la medesima colorazione verde che dà lo stesso difenilfurfurano. La formazione del lepidene dal benzoïno si può interpretare facilmente se si tiene conto che nella sua preparazione si ottiene sempre una certa quantità di benzile; questo benzile evidentemente è il prodotto della ossidazione del benzoïno, da due

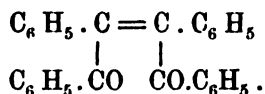
(1) Garrett (loco citato) dà come un punto di fusione del tetrafenilpirrolo la temperatura di 211-212°. Noi abbiamo preparato anche il tetrafenilpirrolo dall'isobidesile per confrontarne le proprietà con quello che abbiamo ottenuto dall'idrossilepidene, ed abbiamo trovato il punto di fusione più elevato 214°.

(2) C. Paal, Berl. Berichte XXI, 3057.

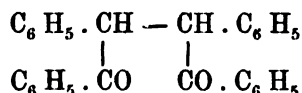
molecole del quale si può eliminare un atomo di ossigeno per la formazione del lepidene nel seguente modo :



Evidentemente poi la costituzione dell'ossilepidene (almeno della modificazione aghiforme e di quella ottaedrica), che si ottiene nettamente per ossidazione del lepidene con acido nitrico, deve essere quella di un  $\gamma$ -dichetone non saturo della formula :



Lo prova l'identità dell'idrossilepidene col bidesile e per conseguenza il fatto che l'ossilepidene addizionando direttamente idrogeno si trasforma in un dichetone della costituzione :

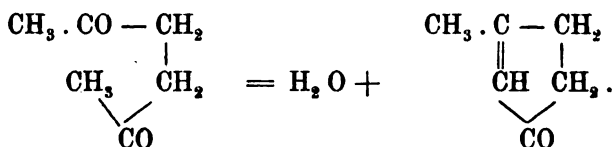


Vogliamo però far notare che l'addizione di un atomo di ossigeno in un derivato furfuranico come ha luogo nel passaggio del lepidene in ossilepidene, è un fatto nuovo, non ancora osservato. Noi ci proponiamo di studiare l'azione dell'acido nitrico sopra altri derivati furfuranici, in particolar modo su quelli più stabili (per es. il  $\delta$ -fenilfurfurano di Paal) per vedere se in generale i derivati del furfurano possano, quando non vengono distrutti, per ossidazione trasformarsi nei  $\gamma$ -dichetoni non saturi corrispondenti.

Inoltre si può far notare che, senza dubbio la trasformazione dei due bidesili in lepidene è della stessa natura di quella degli altri  $\gamma$ -dichetoni, i quali per eliminazione di una molecola di acqua possono trasformarsi, e molte volte quasi quantitativamente, in derivati furfuranici. A questa reazione generale, che osservata da Harrow (1) nella sintesi degli eteri pirotritarico e carbopirotrita-

(1) Liebig's Annalen 201, 145.

rico dall'etere diacetilsuccinico, ha ricevuto la sua vera interpretazione soprattutto per opera di L. Knorr e di C. Paal, diede invece Fittig (1), qualche tempo fa, una interpretazione differente, quando riconobbe che l'acido metronico poteva, perdendo anidride carbonica, trasformarsi in un acido identico all'acido pirotritarico di Harrow. Secondo Fittig le sostanze che si formano per eliminazione di acqua dai  $\gamma$ -dichetoni, non sarebbero derivati furfuranici, ma invece derivati di un diidrocetopentametilene, e la formazione per es. del composto  $C_6H_8O$  dall'acetonilacetone sarebbe da esprimere colla eguaglianza:



Nel caso dei due bidesili invece, siccome non sono disponibili, per la formazione del nuovo nucleo, che quattro atomi di carbonio, non è possibile che si formi un derivato pentametileno. Questo è un fatto, che, per la analogia già messa in rilievo, parla molto in favore della interpretazione di Knorr e di Paal. Recentemente poi L. Knorr (2) ha dimostrato che nell'acido carbopirotritarico i due carbossili occupano due posizioni simmetriche.

Diremo per ultimo che noi crediamo che realmente il tionessal  $C_{28}H_{30}S$ , il quale è stato ottenuto in diversi modi, e da differenti sperimentatori (3), ed il quale si trasforma in ossilepidene per ossidazione col clorato potassico ed acido cloridrico, sia il derivato tiofenico corrispondente al lepidene. Noi abbiamo già iniziato tentativi diretti allo scopo di ottenere il tionessal dai due bidesili e ci riserbiamo di pubblicare a suo tempo i risultati di questi studj.

Padova, Istituto Chimico, Aprile 1889.

(1) Berl. Berichte XVIII, 3410.

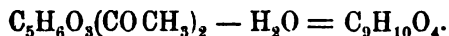
(2) Berl. Berichte XXII, 146.

(3) Laurent, Märcher, Fleischer e Font. Vedi Beilstein's, *Handbuch der Organischen Chemie* (3<sup>a</sup> ediz.) vol. III, pag. 115.

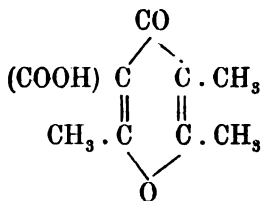
## Azione della ammoniaca sull'acido deidrodiacetillevulinico.

Nota di GAETANO MAGNANINI.

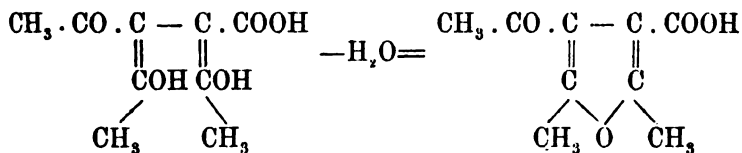
Lo scorso anno (1) io descrissi una nuova sostanza  $C_9H_{10}O_4$  da me ottenuta riscaldando in tubi chiusi l'acido levulinico con anidride acetica alla temperatura di 200-225°. Come dimostrai allora, la sostanza è un'acido monobasico e corrisponde per la sua composizione a quelle di un'acido diacetillevulinico meno una molecola di acqua:



Sulla costituzione di questo acido, che, in relazione alla sua composizione chiamerò per ora acido deidrodiacetillevulinico, io non potei fare allora che delle ipotesi, ed emisi l'opinione che l'acido deidrodiacetillevulinico potesse essere, o un derivato del pirone, formatosi in condizioni comparabili a quelle nelle quali si forma l'acido deidroacetico, ed avere per conseguenza probabilmente la costituzione seguente:



ovvero che potesse venire considerato come un derivato del furfuran formato per eliminazione di acqua da un acido diacetillevulinico ipotetico, passando attraverso alla forma desmotropica labile:



analogamente alla formazione dell'etere pirotritarico dall'etere ace-

(1) Rendiconti, vol. IV (1° sem.) 477 e Gazz. Chim. 18, 116.

tonilacetico (1), dell' $\alpha$ - $\alpha'$ -difenilfurano dal difenacile (2), del lepidene dai due bidesili (3) e di altri simili composti.

Quantunque le esperienze fatte in seguito non abbiano portato molta luce sulla costituzione dell'acido deidroacetillevulinico, pure credo utile di pubblicare i pochi risultati ottenuti, facendo notare però che la ricerca procede molto lentamente soprattutto per la difficoltà che si incontra nel procurarsi quantità notevoli di materiale (4).

*Preparazione dell'acido deidroacetillevulinico.*

La formazione dell'acido deidroacetillevulinico ha luogo in condizioni tali che quasi tutto l'acido levulinico che si adopera viene resinificato. Il rendimento è, per conseguenza, piccolissimo, ed io mi sono occupato prima di tutto di stabilire bene le circostanze nelle quali la quantità dell'acido deidroacetillevulinico che si forma è maggiore. Riscaldando a 100° l'acido levulinico con anidride acetica esso viene trasformato quantitativamente nel suo derivato monoacetilico, il quale è stato studiato da Bredt (5) ed è, a quanto sembra, un vero lattone. Riscaldando a 150-155° in tubi chiusi l'acido levulinico, per 6 ore, con 5 volte il suo peso di anidride acetica, il contenuto dei tubi è ancor formato da un liquido, poco colorato, il quale liberato dalla anidride acetica per distillazione nel vuoto passa, la maggior parte, da 100 a 135° alla pressione di 10 mm. circa di mercurio. Questa frazione, che è acida alle carte, venne agitata con una soluzione acquosa di carbonato sodico, estratta con etere, seccata e sottoposta alla distillazione frazionata nel vuoto. Ho separato così una frazione bollente co-

(1) C. Paal, Berl. Berichte XVII, 2759.

(2) S. Kapf e C. Paal, ibd. XXI, 3057.

(3) G. Magnanini ed A. Angeli, Gazz. Chimica, XIX, p. 267.

(4) L'acido levulinico adoperato è stato ottenuto dall'amido, per azione dell'acido cloridrico, col metodo di P. Rischbieth (Berichte XX, 1873); anzichè distillare i liquidi spremuti dalla massa ulmica, nel vuoto, come fa l'a., è assai più comodo concentrarli direttamente a bagnomaria fino ad  $\frac{1}{5}$  del loro volume e distillare il residuo nel vuoto in un bagno ad olio; il rendimento (13 %) non viene per questo diminuito. Ora che l'acido levulinico si trova in commercio, mi riscirà meno difficile proseguire questa ricerca.

(5) Liebig's Annalen 236, 225.

stantemente a 129-130°, alla pressione di 10 mm. o a 115° alla pressione di 5 mm. di mercurio. Questa frazione ha le proprietà e la composizione dell'acido acetillevulinico di Bredt: gr. 0, 2829 di sost. dettero gr. 0,5533 di CO<sub>2</sub> e gr. 0.1620 di H<sub>2</sub>O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
C	53.33	53.16
H	6.39	6.32

Le frazioni inferiori rappresentano prodotti di scissione dell'acido acetillevulinico e sono, molto probabilmente, costituiti da una mescolanza di questa combinazione cogli  $\alpha$ - e  $\beta$ -angelicalattoni di Wolff, i quali bollono a temperatura più bassa, e secondo Bredt si formano quando l'acido acetillevulinico viene distillato a pressione ordinaria. Infatti le analisi di due frazioni I e II, delle quali la prima bolliva a temperatura più bassa della seconda, mi hanno dato numeri i quali stanno fra quelli richiesti dalla formola dell'acido acetillevulinico e fra quelli richiesti da un angelicalattone della formola C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>.

I. gr. 0,2440 di sost. dettero gr. 0.5012 di CO<sub>2</sub> e gr. 0.1358 di H<sub>2</sub>O.  
 II. gr. 0.2073 di sost. dettero gr. 0.4110 di CO<sub>2</sub> e gr. 0.1171 di H<sub>2</sub>O.

In 100 parti :

	calcol. per un angelicalattone C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	trovato		calcol. per l'a. acetillevulinico C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
		I	II	
C	61.22	56.02	54.07	53.16
H	6.12	6.18	6.27	6.32

Sembra dunque che alla temperatura di 150° non sia ancor cominciato il processo di formazione dell'acido deidrodiaacetillevulinico. È solo vicino ai 200° che il contenuto dei tubi comincia ad annerirsi e che si nota la formazione di questa sostanza. Il massimo di rendimento lo si ottiene riscaldando alla temperatura di 220-225°, e lo si raggiunge riscaldando per un periodo non inferiore alle 10 ore, sembra che la formazione dell'acido deidrodiaacetillevulinico sia collegata alla formazione della resina; se si riscalda per un tempo minore (5-6 ore), il contenuto dei tubi è meno colorato e la resina è in minor copia ma si trovano formate solo tracce dell'acido in discorso. Riscaldando a temperature superiori ai 230° non



si ha alcun rendimento di acido deidrodiaacetillevulinico e la maggior parte dell'acido levulinico viene carbonizzato.

Il metodo migliore per estrarre l'acido deidrodiaacetillevulinico dal prodotto della reazione è il seguente. Si distilla nel vuoto tutto l'acido acetico e la poca anidride rimasta inalterata, e si tratta il residuo con acqua, bollendo a più riprese con carbonato di soda fino ad esaurire la massa resinosa completamente. I liquidi alcalini, di colore rosso-bruno, filtrati, vengono riuniti ed estratti molte volte con etere. L'etere esporta un olio, di odore gradevole, il quale distillato a pressione ridotta passa per la maggior parte quasi incolore, alla temperatura di 73-85° a 9-10 mm. di mercurio (rendimento: circa 1-2 % della quantità di acido levulinico impiegato). Avendo trovato qualche difficoltà nello studio di questo olio, ne riprenderò la ricerca allorquando potrò disporre di una quantità maggiore. Si acidifica poi la soluzione del sale sodico con un forte eccesso di acido solforico e si estrae molte volte con etere fino a che un saggio della soluzione, svaporata, non lascia scorgere sopra un vetro da orologio, più nessuno degli agghi caratteristici dell'acido deidrodiaacetillevulinico. L'etere abbandona poi, per distillazione, delle croste cristalline le quali si lavano con poco etere e si fanno cristallizzare replicatamente dall'acqua bollente. Il rendimento in prodotto puro, anche nelle preparazioni meglio riuscite, non supera il 4 % dell'acido levulinico impiegato.

Abbandonando alla evaporazione spontanea soluzioni eternee di acido deidrodiaacetillevulinico, ho ottenuto dei cristalli che sono stati studiati cristallograficamente dal dott. G. B. Negri, il quale mi comunica quanto segue:

Sistema cristallino: monoclinico.

Costanti cristallografiche  $a:b:c = 1.5897574:1:0.8770735$

$$\beta = 69^{\circ}.41'.13''$$

Forme osservate: (001), (100), (010), (110), ( $\bar{2}01$ ), ( $\bar{1}11$ ), (hko), (hol).

Combinazioni osservate: 1<sup>a</sup> (001) (100) (110) ( $\bar{2}01$ )

2<sup>a</sup> (001) (100) (110) ( $\bar{2}01$ ) ( $\bar{1}11$ )

3<sup>a</sup> (001) (100) (110) ( $\bar{2}01$ ) ( $\bar{1}11$ ) (010)

le quali talvolta mostrano appena accennate le due forme (hko) e (hol), che non permisero misure tali da potere calcolare simboli sicuri.

Angoli	misurati		differenze fra esperien- ze e calcolo			
	limiti	medie	n (1)	p (2)	calcolati	za e calcolo
100:110	55.50'—56.14'	56. 8'	16	29	56.08.55''	—0.55''
100:001	69.29—70.00.30''	69.44.52	16	31	69.41.13	3.39
201:001	59.00—59.26.30	59.08.44	8	11	59.11.46	—3.02
110:110	67.31.30—68.15	67.44.43	12	23	67.42.10	2.33
010:110	33.41—33.52	33.47.15	6	12	33.51.05	—3.50
110:001	78.42—78.57.30	78.48.34	29	65	78.51.00	—2.26
100:201	50.58—51.12.30	51.10	7	10	51.07.02	2.58
110:111	50.17—51.10	50.51.45	6	10	50.54.38	—2.53
111:001	50.02—50.53	50.21.37	6	9	50.14.22	7.15
110:111		63.07	1	2	63.14.24	—7.24
111:201		47.13	1	2	47.13.38	—0.38
201:110		69.41.30	1	2	69.31.58	9.32
010:111	49.25.30—49.26	49.25.45	2	4	49.24.21	1.24
100:111	80.42—80.52.40	80.47.20	2	2	80.41.15	6.05
010:001	89.54.30—90.02.30	89.59.45	4		90.00.00	
100:hko	25.10—33.10	29.28	7			
100:hol	3.50— 8.10	5.50	3			

Le costanti cristallografiche furono determinate col metodo dei minimi quadrati e si ebbero i seguenti risultati:

per il 1° calc.:  $a, b, c = 1.588216:1:0.875891$ ;  $\beta = 69.44.52''$ ;  $\mu_r = 3.59$   
 „ 2°  $a, b, c = 1.5885 :1:0.875891$ ;  $\beta = 69.44.52$ ,  $\mu_r = 3.56$   
 „ 3°  $a, b, c = 1.588216:1:0.8763$  ;  $\beta = 69.44.52$ ;  $\mu_r = 3.56$   
 „ 4°  $a, b, c = 1.588216:1:0.875891$ ;  $\beta = 69.44.00$ ;  $\mu_r = 3.49$

mentre con le costanti definitive:

$$a : b : c = 1.5897574 : 1 : 0.8770735$$

$$\beta = 69.41'.13''$$

si ha  $\mu = 3'.24''$

Le dimensioni dei cristallini studiati non superano mai un mil-

(1) numero degli angoli misurati.

(2) peso complessivo di ogni angolo.

(3) i tre ultimi angoli sono esclusi dal calcolo dei minimi quadrati.

limetro; l'abito loro è prismatico secondo (110); talvolta, predominando due faccie di questa ultima forma, assumono un aspetto tabulare. Le forme predominanti e costantemente presenti sono: (001) (110) con faccie lucentissime, riflettenti belle immagini, raramente multiple. Anche la (100) è costantemente presente, però talvolta è stretta nel senso (100:110), altre volte si presenta con faccie di sviluppo assai differente. Le  $(\bar{2}01)$ ,  $(\bar{1}11)$ , (010) nella maggior parte dei casi sono assai strette, sempre secondarie e raramente diedero misure alquanto buone. Si notano anche aggruppamenti di più individui in posizione prossimamente parallela, uniti secondo la (001); talvolta due individui si compenetrano intimamente in posizione parallela. L'abito dei cristalli più caratteristici, è dato dalle tre figure seguenti:

Proprietà fisiche:

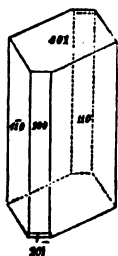


Fig. 1

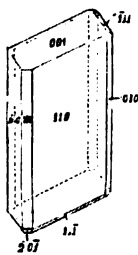


Fig. 2.

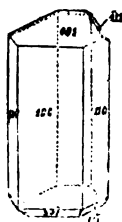


Fig. 3.

Sfaldatura facile e perfetta secondo (001).

Piano degli assi ottici normale a (010); la bisettrice acuta positiva forma con  $c$  verso  $+$  a un angolo di  $5^\circ$  circa a luce bianca.

Dispersione orizzontale evidente  $\rho > v$ .

Attraverso lamine di sfaldatura  $+$  (001) si vedono tutti due gli assi ottici, che nell'olio formano un angolo di  $81^\circ$  (rosso);  $79^\circ.10'$  (azzurro).

Dallo spigolo rifrangente  $001 : \bar{1}00 = 69^\circ.44'$   
 e dalla deviazione minima  $= 51.48$   
 si calcola per la luce del sodio  $\alpha = 1.5265$

Inoltre dallo spigolo rifrangente  $[110 : \bar{1}\bar{1}0]$ , poiché esso è inclinato sulla bisettrice acuta di solo  $5^\circ$  circa, si hanno approssimativamente gli altri due indici.

Spigolo rifrangente  $110 : \bar{1}\bar{1}0 = 67^\circ.44'$   
 Deviazione minima del raggio ordinario  $= 72.20$   
 " " " straordinario  $= 55.40$

dai quali dati si calcola rispettivamente:

$$\left. \begin{array}{l} \gamma_s = 1.6866 \\ \beta_s = 1.5800 \end{array} \right\} \text{(luce del sodio)}$$

E dai tre indici di rifrazione avuti si ha approssimativamente:

$$2 V' = 74^{\circ}.43' \text{ (luce del sodio).}$$

il quale valore non ho potuto paragonare a quello che si avrebbe avuto dalle misure dirette, perchè non mi è stato possibile di ottenere delle lamine normali alle due bisettrici, causa l'estrema piccolezza dei cristalli e la grande loro facilità a sfaldarsi.

*Prodotto di azione della ammoniaca sopra l'acido  
deidrodietillevulinico.*

Lo studio dell'azione dell'ammoniaca sull'acido deidrodietillevulinico è stato intrapreso allo scopo di vedere se questa sostanza fosse o no un derivato del pirone. Lieben ed Haitinger (1) hanno invero dimostrato che l'acido chelidammico ottenuto prima da Lietzenmayer e poi da Lerch (2), per azione della ammoniaca sull'acido chelidonico, non è altro che un acido piridondicarbonico, ed Haitinger (3) ha ottenuto una ossilutidina dall'acido deidroacetico col mezzo dello stesso reagente. Conrad e Guthzeit (4) hanno pure ottenuto un etere lutidondicarbonico dall'etere dimetilpirondicarbonico per azione dell'ammoniaca.

Un grammo di acido deidrodietillevulinico venne riscaldato, in tubo chiuso, con 12-13 gr. di ammoniaca ( $d = 0,905$ ) per 5-6 ore a  $100^{\circ}$ . Dopo raffreddamento ed in seguito ad un riposo di 12 ore si separarono dalla soluzione limpida degli splendidi aghi lunghi sino a due centimetri. La nuova sostanza formatasi venne estratta con etere dalla soluzione ammoniacale diluita, cristallizzata ripetutamente dall'acqua, nella quale è discretamente solubile anche a freddo, ed anilizzata:

I. gr. 0,1741 di sost. dettero gr. 0,4457 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1326 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

(1) Monatshefte für Chem. 1885, 289.

(2) Ibid. 1884, 383.

(3) Ibid. 1885, 105.

(4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XX, 154.

II. gr. 0,2307 di sost. dettero 20,5 c. c. di azoto misurati alla temperatura di 5°,0 ed alla pressione di 770,0 mm.

III. (1) gr. 0,2680 di sost. dettero 24,6 c. c. di azoto misurati alla temperatura di 5°,0 ed alla pressione di 755,8 mm.

In 100 parti:

	I	II	III
C	69,82	—	—
H	8,36	—	—
N	—	10,99	11,11

La determinazione del peso molecolare della nuova sostanza azotata, è stata fatta col metodo di Raoult in soluzione di acido acetico glaciale, e coll'apparecchio di Beckmann.

I. gr. 0,0399 di sost. disciolti in gr. 14,72 di acido acetico (p. c. 16°,44) dettero un abbassamento nel punto di congelamento del solvente di 0°,085.

II. alla soluzione ottenuta vennero aggiunti gr. 0,1267 di sostanza e si ebbe un abbassamento totale di 0°,325;

Da cui si calcola:

	concentrazione	coefficiente di abbass.	peso molecolare
I.	0,2710	0,3136	124
II.	1,1317	0,2871	135

Da tutti questi dati risulta la formola  $C_8H_{11}NO$  che richiede:

C	70,07
H	8,02
N	10,21
peso molecolare	137

Come si vede la coincidenza fra i valori calcolati e quelli trovati è soddisfacente, fatta eccezione per l'azoto pel quale si ha una differenza in più che non è imputabile ad errore di analisi. Io ho cercato, per conseguenza, altre vie allo scopo di ottenere un preparato puro, distillando la sostanza e cristallizzandola dall'etere. Una determinazione di azoto del prodotto così ottenuto mi ha dato il seguente risultato:

gr. 0,1782 di sost. dettero 16,9 c. c. di azoto misurati alla temperatura di 8° ed alla pressione di 762,5 mm.

(1) Le due determinazioni di azoto vennero fatte con differenti preparati.

In 100 parti :

N 11,47

Nel dubbio che la sostanza potesse contenere traccia di qualche prodotto amidato e nella speranza di potere eliminare ogni impurezza, io ho fatto bollire la nuova combinazione, in soluzione acquosa, con un forte eccesso di barite caustica in un apparecchio a ricadere, per qualche ora. La sostanza, rimasta in gran parte inalterata, venne estratta con etere e purificata con successive cristallizzazioni dall'acqua e dall'etere; fondeva intorno ai 94°,5 e sottoposta all'analisi ha dato il seguente risultato :

I. gr. 0,1736 di sost. dettero gr. 0,4436 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1256 di H<sub>2</sub>O.

II. gr. 0,1564 di sost. dettero 14,2 c.c. di azoto misurati alla temperatura di 3°,5 ed alla pressione di 750,0 mm.

In 100 parti :

C	69,69	—
H	8,04	—
N	—	11,01

Per deficienza di materiale io ho dovuto rinunciare ad ottenere una determinazione di azoto più soddisfacente. Credo però che, in base alle analisi fatte e tenendo conto del peso molecolare trovato col metodo di Raoult, si possa ritenere che la formula C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO sia da attribuirsi al prodotto di azione della ammoniaca sopra l'acido deidrodiacetillevulinico. Probabilmente la piccola differenza di azoto trovata, dipende da tracce di ammoniaca, difficili ad eliminarsi; anche Haitinger e Lieben (1) hanno osservato che l'acido ammonchelidonico, che si forma per azione della ammoniaca sull'acido chelidonico può trattenere una piccola quantità dell'alcali, che si lascia soltanto eliminare trattando la sostanza con un eccesso considerevole di acido cloridrico.

La reazione fra l'ammoniaca e l'acido deidrodiacetillevulinico avviene dunque, nettamente, giacchè il rendimento è quasi quantitativo, secondo l'equazione :



(1) Monatshefte für Chemie 1885, 285.

e si può paragonare a quella che ha luogo coll'acido deidroacetico nel qual caso si forma, se il riscaldamento fu protratto sufficientemente, in modo netto, una ossilutidina :



La mia sostanza non sembra però un derivato piridico giacchè distillata sulla polvere di zinco svolge un olio il quale non ha proprietà piridiche, ma ha invece proprietà pirroliche. Infatti questo olio ricorda all'odore gli omologhi del pirrolo, arrossa intensamente un fuscello di legno di abete umettato con acido cloridrico e viene resinificato da questo reattivo. L'odore della sostanza  $C_8H_{11}NO$  ricorda infatti quello dei c-acetilpirroli, ed è possibile che la sua costituzione sia realmente quella di un c-acetilpirrolo. La sua formazione si spiegherebbe ammettendo per l'acido deidroacetillevulinico la formula furfuranica di un acido acetilpirotritarico.

Ho sperimentato l'azione della idrossilamina sulla combinazione ottenuta riscaldando in tubo chiuso 0,95 gr. di sostanza con altrettanto cloridrato di idrossilamina, 1,9 gr. di carbonato sodico anidro e 19 c. c. di alcool (94 %) per 6-7 ore (1). Distillando la soluzione alcoolica nel vuoto non ho ottenuto una ossima, ma bensì il sale sodico di un acido vero e proprio il quale acido si lascia purificare precipitandolo con molto etere dalle sue soluzioni alcooliche concentrate. Ha reazione acida alle carte, si decompone intorno ai 162° ed ha una composizione assai differente da quella di una vera ossima. Lo studio di questo acido sarà oggetto di ulteriori ricerche.

Padova, Istituto Chimico, aprile 1889.

(1) Bollendo semplicemente, anche per diverse ore, la sostanza è rimasta inalterata.

## Determinazione del peso molecolare delle pirocolle col metodo di Raoult.

Nota di GAETANO MAGNANINI.

In relazione alle mie ricerche sul comportamento del pirrolo e dei suoi derivati rispetto alla legge di Raoult (1), io ho voluto determinare il peso molecolare di alcune pirocolle (2), alle quali, come si sa, si attribuiscono formule doppie, allo scopo di vedere se, anche in questi casi, il metodo di Raoult dia numeri in accordo coi fatti chimici, e se realmente si possa dire in generale che alle pirocolle compete la formula doppia, come lo compete alla pirocolla ordinaria per la quale è stata determinata la densità allo stato gassoso. Siccome però tali imminanidridi sono generalmente quasi insolubili a bassa temperatura nei solventi ordinari, io ho dovuto impiegare, per determinarne i coefficienti di abbassamento, la naftalina fusa, nella quale queste sostanze si disciolgono da 0.5—2 per cento. Prima però di dare i numeri ottenuti devo fare una osservazione sul valore della costante dalla quale si calcola, in base al coefficiente di abbassamento, il peso della molecola.

Come abbassamento molecolare delle sostanze organiche sciolte nella naftalina, Raoult (3) trova il valore 82, ed allo stesso risultato è stato condotto recentemente R. Fabinyi (4), il quale ha determinato gli abbassamenti prodotti nel punto di fusione della naftalina da sostanze organiche commiste. J. F. Eykman (5) sperimentando diverse sostanze con un apparecchio molto semplice, trova invece che l'abbassamento molecolare medio per la naftalina ha il valore 70, in armonia colla teoria di Van't Hoff secondo la quale si calcola, in funzione delle calorie di fusione della naftalina, determinate da Alluard (6) e da A. Battelli (7), il valore

(1) Gazzetta Chimica, t. XIX, p. 141 e 251.

(2) Sotto il nome generico di pirocolle si possono intendere le imminanidridi degli acidi pirrol- ed indol-carbonici.

(3) Comptes rendus, 102, 1307.

(4) Zeitschrift für phys. Chem. III, 38.

(5) Ibid. III, 113.

(6) Ann. de chem. et de phys. 57, 470.

(7) Atti del R. Istituto veneto 3, 35.



69.4. Senza volere, pel momento, discutere l'esattezza delle cifre date da Eykman, voglio però far notare che le sue determinazioni sono state fatte con soluzioni relativamente molto concentrate. Ora si sa che il valore del coefficiente di abbassamento dipende in generale dalla concentrazione, anzi dal lavoro di Beckmann ed anche da quello che ho fatto io sui derivati del pirrolo risulta che, in generale, questo coefficiente di abbassamento, anche qualora si faccia il calcolo secondo Arrhenius, va, soprattutto per le soluzioni benzoliche, notevolmente diminuendo col crescere della concentrazione; e per conseguenza va diminuendo anche l'abbassamento molecolare. Non si può quindi paragonare l'abbassamento trovato per grandi concentrazioni con quello che si troverebbe a concentrazioni piccole, se non conoscendo prima che questo abbassamento non diminuisce molto col crescere della concentrazione. Un più recente lavoro del sig. Eykman (1) dimostrerebbe poi che il coefficiente di abbassamento dell'anelolo, dello stilbene e del mentolo nella naftalina vanno crescendo colla concentrazione, contrariamente a quanto si sarebbe tratti a credere dalla analogia del benzolo colla naftalina. Anche per gli altri solventi sperimentati l'a. trova che gli abbassamenti molecolari vanno generalmente aumentando colla concentrazione. Credo pertanto che la questione sul valore esatto che si deve attribuire all'abbassamento molecolare delle sostanze organiche nella naftalina per soluzioni diluite non sia ancora risolta, e che si debbano ripetere le esperienze con un termometro diviso in centesimi di grado ed a piccole concentrazioni.

Le determinazioni dei pesi molecolari delle pirocolle sono state fatte con un apparecchio simile a quello adoperato da Beckmann per le soluzioni che gelano a bassa temperatura, io ho soltanto soppresso la tubulatura laterale e tutta la parte superiore del recipiente contenente la soluzione, allo scopo di evitare una sublimazione di naftalina nella parte fredda dell'apparecchio. Il bagno di acqua esterno veniva mantenuto costantemente ad una temperatura inferiore di circa un grado al punto di congelamento della soluzione. Non avendo a mia disposizione un termometro diviso in centesimi di grado per quella temperatura, ho dovuto adoperare un termometro normale di Geissler, diviso in decimi di grado; i centesimi

(1) *Ueber die Bestimmung der latenten schmelzwärme durch Gefrierpunktniedrigung.* Zetschrift für phys. Chem. III, 203.

di grado sono per conseguenza stati apprezzati coll' aiuto di una lente di ingrandimento; credo però che l'errore commesso non superi i  $0^{\circ}.02-0^{\circ}.03$ . Questa approssimazione la quale è insufficiente trattandosi di determinare per piccole concentrazioni la costante dell'abbassamento molecolare, è però sufficiente per decidere della grandezza della molecola. La soluzione da congelarsi veniva continuamente agitata coll' aiuto di un grosso filo di platino come nell'apparecchio di Beckmann, ed il raffreddamento che si verificava al di sotto del punto di congelamento della soluzione era costantemente di  $0^{\circ}.1-0^{\circ}.3$ . Sebbene, come ho detto, io non abbia avuto a mia disposizione che un termometro diviso in decimi di grado, pure ho voluto sperimentare in soluzione di naftalina il comportamento del timolo, per il quale il sig. Eykman deduce il valore dell'abbassamento molecolare da una esperienza fatta alla concentrazione cospicua del 7,97 (1) per cento. I risultati da me ottenuti, sebbene non possano raggiungere una esattezza molto grande, lasciano nullameno scorgere che il coefficiente di abbassamento del timolo in soluzione di naftalina va diminuendo col crescere della concentrazione.

La naftalina è stata sublimata prima di adoperarla; fondeva a  $79^{\circ}.60$ .

I. gr. 0,0321 di timolo sciolti in gr. 6,78 di naftalina dettero un abbassamento di  $0^{\circ}.26$ .

II. gr. 0,0435 di timolo sciolti in gr. 7,33 di naftalina dettero un abbassamento di  $0^{\circ}.32$ .

III. gr. 0,0424 di timolo sciolti in gr. 7,07 di naftalina dettero un abbassamento di  $0^{\circ}.33$ .

IV. gr. 0,0487 di timolo sciolti in gr. 6,96 di naftalina dettero un abbassamento di  $0^{\circ}.40$ .

V. gr. 0,1230 di timolo sciolti in gr. 7,33 di naftalina dettero un abbassamento di  $0^{\circ}.81$ .

VI. gr. 0,4005 di timolo sciolti in gr. 7,07 di naftalina dettero un abbassamento di  $2^{\circ}.53$ .

la seguente determinazione è quella di Eykman:

VII. gr. 0,532 di timolo sciolti in gr. 6,669 di naftalina dettero un abbassamento di  $3^{\circ}.46$ .

(1) Calcolata secondo Raoult.

Da questi risultati, riferendo le concentrazioni a 100 parti, in peso, di solvente, si calcola :

	concentrazione	coeff. di abbass.	abbass. molecolare
I.	0.472	0.550	82.5
II.	0.593	0.539	80.8
III.	0.599	0.550	82.5
IV.	0.699	0.572	85.8
V.	1.678	0.482	72.3
VI.	5.664	0.446	66.9
VII.	7.976	0.433	64.9

Determinando il peso della molecola della pirocolla io ho fatto qualche osservazione col metodo di Fabinyi, il quale deduce il peso molecolare dall'abbassamento prodotto nel punto di fusione anzichè nel punto di congelamento. Parmi però che un siffatto modo di osservare non presenti grande vantaggio, essendo il punto di congelamento praticamente più comodo a determinarsi; inoltre il punto di fusione di una mescolanza non è, in generale, un fenomeno così netto come il punto di congelamento il quale si lascia ordinariamente stabilire con una approssimazione di 0,005 fino a 0,01 di grado. Il metodo di Fabinyi sarebbe utile soprattutto qualora si potesse determinare esattamente il punto di fusione del miscuglio in uno degli ordinari tubicini capillari, perchè allora pochissima sostanza sarebbe sufficiente per la determinazione del peso della molecola. Lo stesso Fabinyi però fa notare come questo metodo presenti molta incertezza. Del resto adoperando soltanto 4 gr. di naftalina si può benissimo, se il bulbo del termometro non è troppo grande, fare una determinazione di peso molecolare, sufficientemente esatta, anche con 0,01-0,02 gr. di sostanza col metodo di Raoult.

#### *Pirocolla ordinaria*

Preparata dall'acido  $\alpha$ -carbopirrolico per azione della anidride acetica e purificata per successive sublimazioni e cristallizzazioni dall'acido acetico glaciale.

- I. gr. 0,0315 di sost. sciolti in gr. 7,45 di naftalina dettero un abbassamento di  $0^{\circ},19$ .
- II. gr. 0,0531 di sost. sciolti in gr. 5,96 di naftalina dettero un

abbassamento di 0°,40.

III. gr. 0,0918 di sost. sciolti in gr. 7,45 di naftalina dettero un abbassamento di 0°,52.

da cui si calcola :

	concentrazione	coefficiente	peso molecolare (1)
I.	0.422	0.450	182
II.	0.890	0.449	182
III.	1.232	0.422	194

Peso molecolare calcolato per  $C_{10}H_8N_2O_2 = 186$ .

#### *Tetrametilpirocolla.*

Questa sostanza è stata da me ottenuta lo scorso anno (2) distillando il sale ramico della imminanidride dell'acido  $\alpha$ - $\beta'$ -dimetilpirroldicarbonico in una corrente di anidride carbonica secca.

I. gr. 0,0301 di sost. sciolti in gr. 5,99 di naftalina dettero un abbassamento di 0°,17.

II. gr. 0,0704 di sost. disciolti nella stessa quantità dette un abbassamento di 0°,32.

da cui si calcola :

	concentrazione	coefficiente	peso molecolare
I.	0.502	0.338	242
II.	1.175	0.272	301

Peso molecolare calcolato per  $C_{14}H_{14}N_2O_2 = 242$ .

#### *Diacetilpirocolla.*

Questa pirocolla mi è stata favorita dal dott. Anderlini il quale l'ha ottenuta dall'acido  $\alpha$ - $\alpha'$ -acetilcarbopirrolico per azione dell'anidride acetica. Su questa sostanza il dott. Anderlini farà quanto prima una comunicazione.

I. gr. 0,0181 di sost. disciolti in gr. 4,76 di naftalina dettero un abbassamento di 0°,12.

II. gr. 0,0527 di sost. disciolti in gr. 4,67 di naftalina dettero un abbassamento di 0°,29.

(1) Calcolato colla costante di Raoult.

(2) Rendiconti vol. IV, 179, e Gazz. Chim. 18, 548.

da cui si calcola :

	concentrazione	coefficiente	peso molecolare
I.	0.380	0.315	260
II.	1.128	0.257	319

Peso molecolare calcolato per  $C_{14}H_{10}N_2O_3 = 254$ .

*Imminanidride dell'acido  $\alpha$ -indolcarbonico.*

Preparata dall'acido  $\alpha$ -indolcarbonico per azicne (ell'anidride acetica e purificata sublimandola diverse volte e facendola bollire con acido acetico.

- I. gr. 0,0147 di sost. disciolti in gr. 6,33 di naftalina dettero un abbassamento di  $0^{\circ},08$ .
- II. gr. 0,0169 di sost. disciolti in gr. 5,80 di naftalina dettero un abbassamento di  $0^{\circ},10$ .

	concentrazione	coefficiente	peso molecolare
I.	0.232	0.344	238
II.	0.291	0.343	239

Peso molecolare calcolato per  $C_9H_5NO = 286$ .

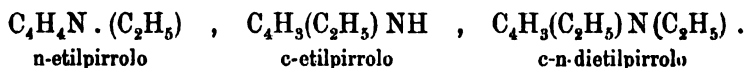
Padova. Istituto Chimico, Aprile 1889

**Sull'azione dei joduri di etile e di propile sul composto potassico del pirrolo.**

**Nota di CARLO UMBERTO ZANETTI.**

In una recente comunicazione (1) venne dimostrato che per azione dei joduri alcoolici sul composto potassico del pirrolo, si formano contemporaneamente i pirroli terziarii ed i derivati in cui il radicale alcoolico rimpiazza uno degli idrogeni metinici del pirrolo.

Col joduro etilico si ottengono in questo modo i tre seguenti composti:



(1) *Sopra una sintesi diretta degli omologhi del pirrolo.* G. Ciamician e C. U. Zanetti. Rendiconti R. Acc. dei Lincei, e Gazz. Chim. 19, 90.

Avendo proseguite le ricerche allora accennate, sono arrivato ai seguenti risultati, che descrivo nella presente comunicazione.

*Sul n-etilpirrolo.*

Questo composto, ottenuto dal composto pirrolpotassico con joduro di etile, venne per prolungata ebollizione con potassa fusa di recente, liberato da alcune tracce di pirrolo e di pirroli superiori, da cui non si può liberare completamente mediante la distillazione frazionata.

La sostanza così ottenuta bolle a 129-130° (corr.) a 762 mm.; per assicurarmi che il prodotto era esente da pirrolo, con il quale ha vicinissimo il punto di ebollizione, lo ho analizzato:

0,1455 gr. di sostanza dettero 0,4048 gr. di CO<sub>2</sub> e 0,1257 gr. di H<sub>2</sub>O

In 100 parti:

	trovato	calcolato per C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
C	75,87	75,79
H	9,52	9,47

Allo scopo di ottenere l'*etilimide bibromomaleica*, ho preparato il tetrabromo-n-etilpirrolo già descritto da Bell (1), seguendo il processo indicato da Hepp (2) per la bromurazione del pirrolo.

Il prodotto della reazione venne purificato con ripetute cristallizzazioni dall'alcool. Si ottengono in questo modo piccoli aghetti bianchi, che fondono costantemente a 83° e che diedero all'analisi numeri corrispondenti a quelli richiesti dal tetrabromo-n-etilpirrolo.

0,2846 gr. di sostanza diedero 0,5196 gr. di Ag Br.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> N
Br	77,69	77,85

La trasformazione del tetrabromo-n-etilpirrolo in bibromomalein-etilimide, avviene in modo analogo a quella del tetrabromo-n-metilpirrolo in bibromomalein-metilimide descritta da De Varda (3) l'anno scorso.

(1) Berl. Berichte 1878, pag. 1810.

(2) Kalte e C. Berl. Berichte 20, 123 P.

(3) Rendiconti della R. Acc. dei Lincei vol. IV, 1° sem., pag. 755 e Gazz. Chim. 18, 453.

A tre parti di acido nitrico ( $d = 1,49$ ) raffreddato a  $0^\circ$ , si aggiunge a piccole porzioni per volta, una parte del tetrabromo-composto, il quale vi si discioglie con reazione viva e svolgimento di bromo, dando una soluzione limpida, che versata in 10 volte il suo volume d'acqua, dà un precipitato cristallino.

Il prodotto greggio, così ottenuto, si purifica cristallizzandolo parecchie volte dall'alcool diluito bollente, dal quale si depositano per raffreddamento piccoli aghetti colorati leggermente in giallo, che fondono a  $93-94^\circ$ .

L'analisi dette numeri che conducono alla formula:



I. 0,1660 gr. di sostanza dettero 0,1534 gr. di  $CO_2$  e 0,342 gr. di  $H_2O$ .  
 II. 0,2276 gr. di sostanza dettero 0,3030 gr. di  $AgBr$ .

In 100 parti:

	trovate		*calcolato per $C_6H_5Br_2O_2N$
	I	II	
C	25,20	—	25,44
H	2,28	—	1,76
Br	—	56,42	56,53

*Azione dell'anidride acetica sul c-etilpirrolo.*

Allo scopo di studiare la composizione di quella parte del prodotto dell'azione del ioduro etilico sul composto potassico del pirrolo, che si combina colla potassa e che ha la composizione di un c-etilpirrolo, ho trasformato questa frazione, che bolle fra  $150-190^\circ$ , nei composti acetilici per trattamento con l'anidride acetica.

In questo modo, ottenendo prodotti solidi e cristallizzabili, era sperabile di poter decidere se nella frazione  $150-190^\circ$  fossero contenuti uno o più isomeri della formula:



Ho riscaldato in un apparecchio a ricadere per 10 ore circa una parte di c-etilpirrolo con tre parti di acetato sodico fuso di recente e dieci di anidride acetica. Terminata la reazione eliminai, distillando a pressione ridotta, l'anidride acetica ed ottenni

mediante opportuni trattamenti, un olio denso, che distillai frazionatamente, raccogliendo le due frazioni:

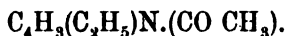
I) 210-235°,

II) 240-255°.

La frazione inferiore, la quale è volatile in corrente di vapor acqueo, era costituita da prodotti che contengono il gruppo acetilico attaccato all'azoto perchè non dava composti argentici.

Distillata frazionatamente, raccolsi la frazione che passava a 225-228°.

Questa frazione dette all'analisi numeri concordanti con quelli richiesti dalla formola:



0,2151 gr. di materia diedero 0,5248 gr. di  $CO_2$  e 0,1520 gr. di  $H_2O$ .

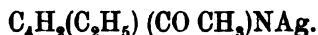
In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{11}ON$
C	69,78	76,07
H	8,23	8,03

La seconda frazione, che bolle fra 240-255°, venne posta in un miscuglio di neve e sale, nel quale si solidificò parzialmente. I prodotti che si separarono successivamente fondevano a 41° ed a fine a 47° e per ultimo rimase un residuo che non mostrava più alcuna tendenza a solidificarsi.

La materia solida così ottenuta venne fatta cristallizzare dall'alcool diluito bollente, e si ottennero per raffreddamento pagliette che fondevano a 42-44°. Non mi sembra improbabile che questo prodotto sia identico al c-etil-c-acetilpirrolo di Dennstedt e Zimmermann (1), che secondo questi autori fonde a 47° e bolle a 249-250°.

Essendo poca la quantità di sostanza ottenuta, l'ho trasformata nel composto argentico, il quale diede all'analisi numeri corrispondenti con la formola:



(1) Berl. Berichte 1886, p. 2189.



0,2072 gr. di prodotto dettero 0,0918 gr. di argento.  
In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_{10}ONAg$ .
Ag.	44,30	44,26

La parte non cristallizzabile della frazione 240-255° venne fatta bollire prolungatamente a ricadere con soluzione concentrata di potassa caustica per liberarla da alcune tracce del n-acetilcomposto che poteva contenere. La soluzione potassica venne quindi distillata in corrente di vapor acqueo onde eliminare i pirroli risultanti dalla scomposizione delle combinazioni n-acetilate, e finalmente il residuo della distillazione venne estratto con etere. Ottenni così un olio solubile nell'acqua, che non si solidificava nel miscuglio frigorifero.

Anche questo prodotto dà facilmente un composto argenteo che ha la formula :



0,1050 gr. di composto argenteo dettero 0,0466 gr. di argento.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_{10}ON Ag$ .
Ag.	44,38	44,26

Da questi fatti risulta dunque che la frazione bollente fra 150-190° contiene almeno due c-etilpirroli, di cui uno dà un derivato acetilico chetonico solido, e l'altro uno liquido.

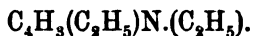
Il primo sarà forse identico a quello descritto da Dennstedt e Zimmermann, e perciò si può dire che il c-etilpirrolo ottenuto da questi autori si forma probabilmente anche per azione del joduro d'etile sul composto potassico del pirrolo.

#### *L' n-c-dietilpirrolo.*

Questo pirrolo terziario, due volte etilato, venne accennato nella Nota già citata. Avendo avuto una quantità maggiore di mate-

riale disponibile potei ripeterne l'analisi, che non era stata fatta finora con sostanza sufficientemente pura.

La porzione analizzata bolliva fra 165-175° e dette numeri che si avvicinano molto a quelli corrispondenti alla formola di un dietilpirrolo:



0,1472 gr. di sostanza dettero 0,4196 gr. di CO<sub>2</sub> e 0,1436 gr. di H<sub>2</sub>O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N
C	77,76	78,05
H	10,84	10,59

AZIONE DEL JODURO DI PROPILE SUL COMPOSTO POTASSICO  
DEL PIRROLO.

Il joduro di propile reagisce sul composto potassico del pirrolo in modo quasi del tutto analogo al joduro di etile. La differenza principale che si osserva, nell'azione del joduro di propile, risiede nella quantità di n-propilpirrolo, che è relativamente molto inferiore a quella del pirrolo terziario, che si forma nella reazione col joduro di etile.

La parte del prodotto che si combina con la potassa contiene un miscuglio di c-propilpirroli e di c-dipropilpirroli.

Il modo di operare è quello già descritto, e l'esperienza venne fatta su venti grammi di composto potassico del pirrolo con quarantotto grammi di joduro alcoolico.

Compiuta la reazione, il che avvenne in tre ore circa di ebollizione, e separato l'eccesso di joduro propilico, distillando in corrente di vapor acqueo, ottenni un olio il quale bollito a ricadere con potassa fusa di recente in parte vi si combinò, ed in parte rimase inalterato.

In tal modo separai i pirroli terziarii da quelli nei quali il radicale alcoolico sostituisce l'idrogeno metinico del nucleo tetrolico.

*L'n-propilpirrolo.*

è, appena distillato, un liquido incolore di odore che ricorda quello dei pirroli terziarii, ma meno marcatamente dei suoi omologhi inferiori; il suo punto di ebollizione è di 145,5-146°,5 a 755,8 mm. di pressione.

All'analisi dette numeri corrispondenti perfettamente con quelli calcolati per la formula :



0,2158 gr. di sostanza dettero 0,6090 gr. di CO<sub>2</sub> e 0,1972 gr. di H<sub>2</sub>O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N
C	76,97	77,06
H	10,15	10,09

*c-Propilpirroli.*

La combinazione potassica dei c-propilpirroli venne scomposta con acqua; distillando con vapor acqueo ed estraendo con etere, ebbi un olio il quale bolliva da 140 a 220°. Di questo prodotto vennero raccolte due frazioni.

La prima passò a 160-180° ed all'analisi dette numeri che corrispondono alla formula di un *c-propilpirrolo*.



0,1929 gr. di materia dettero 0,5452 gr. di CO<sub>2</sub> e 0,1786 gr. di H<sub>2</sub>O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N
C	77,08	77,06
H	10,28	10,09

La seconda frazione, la quale bolliva fra 180-200°, dette all'analisi numeri che stanno fra quelli richiesti da un propilpirrolo o da un dipropilpirrolo :

0,2066 gr. di sostanza dettero 0,5906 gr. di  $\text{CO}_2$  e 0,1998 gr. di  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $\text{C}_4\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NH}$	e per $\text{C}_4\text{H}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$
C	77,96	77,06	79,47
H	10,74	10,09	11,26

Dalle esperienze descritte in questa Nota risulta dunque che i joduri alcoolici reagiscono realmente sul composto potassico del pirrolo come i cloruri degli acidi organici.

Comparando fra di loro il comportamento dei joduri di metile, di etile e di propile, si nota che la quantità dei pirroli terziarii a cui danno origine, diminuisce col crescere del peso molecolare del joduro alcoolico impiegato, perciò è probabile che coi joduri di radicali alcoolici superiori, non si otterranno che i prodotti di sostituzione degli idrogeni metinici.

Queste differenze di comportamento dipendono probabilmente dalla temperatura di ebollizione del joduro alcoolico che si impiega nella reazione.

Padova, Istituto Chimico, Aprile 1889.

---

### Intorno all'acido floroglucitannico.

Nota di UGO SCHIFF.

---

In una nota pubblicata nella *Gazzetta chim. ital.* 1887, p. 552 ho dimostrato che l'acido floroglucicarbonico, isomerico coll'acido gallico, trattato coll'ossicloruro di fosforo, passa in acido floroglucitannico,  $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^9$  isomerico coll'acido tannico (digallico) e coll'acido dipirogallocarbonico. Allo scopo di ottenere l'acido floroglucitannico allo stato puro è necessario di adoperare un grande eccesso di ossicloruro e di alzare la temperatura lentamente dai 60 ai 90 gradi. Operandosi in altro modo si arriva ad una massa dura, la quale rinchiude una quantità non indifferente di una sostanza

contenente ancora del fosforo e del cloro. (1) L'acido floroglucitannico, anche se preparato in una atmosfera di acido carbonico, è sempre colorato in rosso e questa colorazione è dovuta ad una piccola quantità di una sostanza, insolubile, è vero, nell'acqua pura, ma solubile nella soluzione dell'acido floroglucitannico, all'incirca come il tanneritrone si mostra solubile nella soluzione dell'acido quercitannico. L'acido floroglucitannico può essere trasformato in quel corpo rosso mediante ebollizione coll'acido solforico non troppo allungato; ma in questo modo se ne forma soltanto una piccola quantità. Una rendita maggiore può essere raggiunta, se si scalda a 160-175° nella stufa ad aria l'acido floroglucitannico puro e dissecato nel vuoto sopra acido solforico. Tra 100 e 175° si elimina acqua e l'acido principia a decomporsi. I tentativi per determinare quantitativamente l'acqua eliminata non condussero a risultati concordanti. Soltanto più tardi fu trovato che nello soprascaldamento di quell'acido si formano parecchi prodotti e non sempre nelle medesime proporzioni. Il prodotto del soprascaldamento è di colore rosso brunastro più o meno scuro a seconda della temperatura adoperata. La massa polverizzata viene estratta coll'acqua in cui si scioglie soltanto una piccola parte. La sostanza insolubile nell'acqua viene sciolta nell'ammoniaca acquosa allungata e dalla soluzione bruna si separa mediante filtrazione una certa quantità di un corpo amorfo bruno. L'acido cloridrico precipita dal filtrato una polvere fioccosa rossa, che si scioglie di nuovo nell'ammoniaca; quindi si sottopone la soluzione a precipitazione frazionata coll'acido cloridrico. Le frazioni medie, lavate sino ad eliminazione del cloruro ammonico e poi dissecate nel vuoto secco, rappresentano una polvere rossa o brunastra, solubile negli alcali allungati in una soluzione dello stesso colore, la quale mostra una forte fluorescenza violetta o azzurra. Questo corpo può essere chiamato *florotanneritrone*, in analogia al *tanneritrone* (Eicherroth) proveniente dall'acido quercitannico.

Il florotanneritrone non costituisce un'anidride dello acido floroglucitannico p. e.  $C^{14}H^8O^8$  isomerico col rufigallol, ma rinchiude una quantità minore di ossigeno, la quale viene senza dubbio con-

(1) Confr. anche le mie ricerche sull'acido floroglucisolforico e l'acido tannico ch'esso fa nascere nell'azione dell'ossicloruro di fosforo. *Gazzetta chim. ital.* (1875) VI, pag. 16.

sumata per la formazione delle sostanze uniche alle quali ho accennato più in alto. Le prime analisi diedero quantità centesimali di carbonio, le quali con sempre maggiore purificazione, si alzarono dai 57,5 ai 61-62 per cento, rimanendo poi costanti in questi ultimi limiti. Le analisi seguenti si riferiscono a quattro preparati differenti:

I. gr. 0, 250	diedero	0,5703	CO <sup>2</sup> = 0,1555	C. } 0,0820	H <sup>2</sup> O = 0,0091.	H. }
II. gr. 0, 289	diedero	0,6561	CO <sup>2</sup> = 0,1789	C. } 0,0820	H <sup>2</sup> O = 0,0091	H. }
III. gr. 0,2823	diedero	0,6326	CO <sup>2</sup> = 0,1726	C. } 0,0840	H <sup>2</sup> O = 0,0093	H. }
IV. gr. 0, 309	diedero	0,6929	CO <sup>2</sup> = 0,1890	C. } 0,0929	H <sup>2</sup> O = 0,0103	H. }

Da questi dati si calcola per cento parti:

	I.	II.	III.	IV.	media.
C.	62,20	61,90	61,15	61,17	61,61.
H.	3,64	3,16	3,30	3,33	3,36.

Questi valori corrispondono ad una delle due formole:

	C <sup>14</sup> H <sup>8</sup> O <sup>6</sup>	C <sup>14</sup> H <sup>10</sup> O <sup>6</sup>
Carbonio	61,77	61,31.
Idrogeno	2,95	3,65.

La formola C<sup>14</sup>H<sup>8</sup>O<sup>6</sup> sarebbe quella di un *tetrossiantrachinone*, ma il florotanneritrone non ha le proprietà di uno dei relativi composti sino ad oggi conosciuti. Non sublima, fonde soltanto ad alta temperatura con decomposizione, è quasi insolubile nell'acqua, poco solubile nell'etere, più solubile nell'alcool. Si scioglie facilmente nell'acido solforico concentrato a freddo e l'acqua precipita la sostanza inalterata. La soluzione alcoolica non mostra fluorescenza, ma essa l'acquista coll'aggiunta di piccola quantità di un alcali. La soluzione apparisce allora di colore rosso od arancio per trasparenza e di colore violetto od azzurro od azzurro-verdastro

nella luce riflessa, a seconda della concentrazione. La medesima fluorescenza mostra la soluzione acquosa ed alcalina. Il florotanneritrone non potè essere ottenuto cristallino da nessuno dei molti solventi saggiati. Furono fatte delle prove per ottenere una sostanza simile, riscaldando per lungo tempo a 110-120° una soluzione di acido floroglucicarbonico o di floroglucina nell'acido solforico concentrato, ma senza giungere al risultato desiderato.

Il portamento chimico del florotanneritrone è quello di un chinone. La soluzione acquosa debolmente alcalina, aggiunta di cloridrato d'idrossilamina, dà un composto fioccoso azotato. La stessa soluzione agitata con zinco granulato si scolora quasi completamente e l'acido cloridrico precipita dalla soluzione scolorata un composto bianco, che si ossida ed imbrunisce già durante la filtrazione. La riduzione ha luogo ancora molto più facilmente, quando si agita coll'amalgama di sodio. La soluzione scolorata imbrunisce ben tosto di nuovo, se essa si lascia in contatto dell'aria. Riduzione ed ossidazione possono in questo modo ripetersi più volte nello spazio di poche ore. Il composto idrogenato non possiede più nessuna fluorescenza.

Il florotanneritrone si scioglie con colore rosso nell'anidride acetica. La soluzione imbrunisce nell'ebollizione e nel tempo stesso si separa una parte del composto acetilato. Si elimina l'eccesso di anidride distillando e si cristallizza il residuo dall'alcool. In questo modo si ottengono scagliette e squame gialle, che si sciolgono nell'alcool con forte fluorescenza giallo-verdastra. Scaldato coll'alcool o più volte cristallizzato dal medesimo, il composto acetilato si decompone parzialmente con formazione di etere acetico.

I. gr. 1, 789 di florotanneritrone furono messi a bollire con anidride acetica in un matraccino conico pesato; fu poi evaporato nella stufa ad aria ed il residuo fu disseccato a 110°. Si ottennero gr. 2, 883 di prodotto acetilato, rinchiudenti gr. 1, 094 di  $C^2H^2O$  (l'aumento di peso), corrispondenti a gr. 1, 120 di acetile  $C^2H^2O = 38,9\%$

II. gr. 0, 423 del composto cristallizzato, decomposti colla magnesia, diedero gr. 0, 222 di pirofosfato = 0, 172 di acetile = 40, 6%. Per un composto tetracetilato  $C^{14}H^4(C^2H^2O)^4O^6$  si calcola il 39, 1% di acetile.

Il composto acetilato scaldato colla potassa allungata e quindi decomposta la soluzione coll'acido cloridrico, ripristina il composto primitivo. L'analisi IV sopracitata si riferisce ad una sostanza in tale modo ripristinata.

L'idrogeno ossidrilico del florotanneritrone si presta anche alla sostituzione mediante radicali alcoolici se p. e. si fa bollire colla potassa e l'ioduro etilico. La sostanza etilata rassomiglia alla sostanza originale, ma non si scioglie più negli a'cali acquosi allungati. La soluzione alcoolica mostra una fluorescenza verde scuro, che aumenta quando si aggiunge poca ammoniacca.

Il florotanneritrone è dunque un chinone, che rinchiude ancora quattro ossidrili, probabilmente sempre due in posizione *meta*, avuto riguardo alla fluorescenza spesse volte legata a tale posizione degli ossidrili ed alla provenienza del composto dalla floroglucina i cui ossidrili occupano la detta posizione.

La formazione, le proprietà fisiche e chimiche ed anche la composizione del florotanneritrone rammentano le sostanze più volte descritte col nome di *tanneritrone* (Eichenroth) o di *flobafene*, corpi che, in parte, sono le anidridi dell'acido quercitanico e di altri acidi tannici. Essi rinchiudono dai 59 ai 63 per cento di carbonio ed il 4 per cento all'incirca d'idrogeno. Dietro i lavori di A. Grabowski (1), di Oser (2), di Loewe (3), di Boettinger (4), di Etti (5) e di altri, questi flobafeni possono essere riordinati in tre gruppi a seconda del tenore in carbonio e la composizione dei flobafeni di uno di questi gruppi corrisponde a quella del florotanneritrone.

	Oser	Loewe	Boettinger	Etti 1880	Etti 1883	Media.
Carbonio	60,7	61,9-62,3	60,05	60,33	62,0	61,21
Idrogeno	4,0	4,0-4,1	4,18	4,06	4,7	4,17

(1) A. GRABOWSKI *Ann. d. Chem.* 145, pag. 1 (1867) e 143 pag. 274, ove si trovano anche altri lavori su questi corpi.

(2) OSER. (1875) citato da Etti, l. c.

(3) I. LOEWE. *Giorn. di Chim. analit. di Fres.* 20 p. 208, (1880).

(4) BOETTINGER. *Ann. d. chem.* 202, p. 269, (1880).

(5) ETTI. *Monatshefte für Chem.* 1 p. 262 (1880) e 4, p. 512 (1883).

idem. *Ann. d. Chem.* 180, p. 230, ove si trova anche un quadro riassuntivo di studi relativi di altri chimici.



Ho potuto esaminare un campione di flobafene quercitannico ch'io devo alla gentilezza del Dott. *I. Löwe*. Il preparato fu di nuovo estratto coll'etere, sciolto poi in poco alcool e precipitato mediante aggiunta di acqua. Ricavai in questo modo una polvere rossa, che si scioglie facilmente e con lo stesso colore negli alcali acquosi, ma la soluzione non possiede nessuna fluorescenza. I composti alcalini sono assai meno solubili nell'alcool che non quelli del florotanneritrone. Trattata la soluzione alcalina collo zinco o coll'amalgama di sodio, anche il flobafene di *Loewe* si comporta come un corpo chinonico. La riduzione conduce ad una soluzione gialla, che riprende all'aria il primitivo suo colore rosso. Scaldato ed evaporato coll'anidride acetica e disseccato il residuo nella stufa ad aria a 110° sino a quasi peso costante, ottenni in tre determinazioni e da sempre 100 parti di flobafene:

parti 154,5 -- 158 — 153 di derivato acetilico.

Il valore massimo corrisponde ad un tenore in acetile del 37,9 per cento. *Boettinger*, trasformando il suo flobafene in derivato acetilico e determinando l'acetile mediante la magnesia, vi trovò il 29,4 % di acetile, corrispondente alla formola  $C^{14}H^7(C^2H^3O)^8O^6$ . La mia determinazione si avvicina piuttosto a quattro acetili, per i quali si calcola il 39,3 % di acetile. (1) Nelle sue proprietà questo derivato acetilico è differente di quello ottenuto col florotanneritrone e la sua soluzione alcoolica non è fluorescente.

(1) Ebollizione ed evaporazione di quantità conosciute di sostanza con un eccesso di anidride acetica, sarebbe un metodo semplice e conveniente per determinazioni di questo genere, se i composti poliacetilati fossero alquanto più stabili. Ho provato questo metodo con parecchi composti, ma risultati attendibili ho raggiunto soltanto in quei casi, ove il derivato acetilico rimane subito allo stato solido, non allo stato sciropposo e coloso come spesse volte avviene. In questo ultimo caso non è facile di eliminare l'acido acetico completamente. Ma anche in determinazioni ben riuscite non si raggiunge facilmente un peso assolutamente costante del residuo, essendo che i composti acetilici si decompongono lentamente a 110-115° con eliminazione di acido acetico. Il metodo potrà vantaggiosamente servire in quei casi, ove si tratta di determinazioni approssimative o di prove preventive ed ove i composti possono essere completamente acetilati senza l'intervento di acetato sodico anidro. Del resto molti derivati acetilici si mostrano facilmente decomponibili anche a temperatura ordinaria ed in vasi chiusi. Non pochi composti simili, ch'io conservai da molti anni, finirono col tramandare un forte odore di acido acetico, o si mostrarono anche bagnati di questo medesimo acido.

Parecchi dei chimici citati più in alto, fondendo i flobafeni colla potassa caustica, hanno potuto costatare la formazione di acido protocatechico o di *floroglucina*. Questo risultato troverebbe la sua spiegazione, se i flobafeni ottenuti dai differenti acidi tannici fossero come sembra, dei composti simili al florotanneritrone da me preparato mediante l'acido floroglucitannico. Per ora sotto il nome complessivo di flobafene si comprende ancora un certo numero di composti, che tutti sembrano essere degli ossichinoni, ma sulla cui costituzione non si può arrischiare nemmeno una ipotesi, vista la poca sicurezza delle formole empiriche di questi corpi e della costituzione degli acidi tannici, da cui derivano. La parentela dei flobafeni col florotanneritrone e col rufigallol, il fatto che essi danno della floroglucina nella fusione colla potassa e che derivano dagli acidi tannici corrispondenti mediante eliminazione d'acqua, non può non esser presa in considerazione e servire da guida in ulteriori studi intorno alla costituzione chimica degli acidi tannici naturali.

Firenze, Istituto di studi superiori.

---

**Studj chimici e farmacologici  
sulla corteccia di *Xanthoxylon Senegalense* (Artar Root).  
Nota di P. GIACOSA e M. SOAVE.**

---

Il genere *Xanthoxylon*, della famiglia delle Rutacee, racchiude circa 80 specie sparse nelle regioni tropicali e calde di tutto il mondo; è un genere mal definito che racchiude certo i generi *Melanococca* della nuova Guinea e *Geijera* dell'Australia tropicale (1).

I caratteri del gruppo delle *Xanthoxyleae* Juss. sono i seguenti:

Fiori regolari assai spesso poligami-dioici. Petali 3-4-5 imbricati o valvari, inseriti alla base di un disco libero. Stami inseriti coi petali, in numero eguale o doppio. Carpelli distinti o saldati, a due ovuli. Frutto vario, ora drupaceo o samaroide, ora separantesi in gusci deiscenti. Albume carnoso, raramente nullo. Embrione

(1) G. Bentham et I. D. Hooker, *Genera Plantarum*, vol. I, p. 297.

dicotiledoneo, assile, diritto o arcuato. Tronco legnoso, foglie non stipulate, generalmente punteggiato-ghiandolose (1).

Alcuni *Xanthoxylon* si trovano fossilizzati nei terreni terziari: così in Francia; dove vennero descritti dal Saporta (2), e presso Nagasaki nella parte meridionale dell'Isola Kiusiù (Giappone), località segnalata da Nordenskiöld per la sua ricchezza in piante fossili terziarie (3).

L'Europa non possiede *Xanthoxylon*: l'America tropicale e l'Asia invece ne contano un gran numero di specie (4). Quasi tutte hanno riputazione di possedere virtù medicale, dovuta al fatto che esse contengono dei principj odorosi, delle sostanze amare e possono servire nella tintoria.

Le specie di cui si fa uso nella medicina o nelle industrie sono moltissime e conosciute da lungo tempo, come ce lo prova il trovarle già citate alla parola *Clavalièr* nell'articolo di Botanica del cav. di Lamarck nella *Enciclopedia metodica* pubblicata a Parigi e Liegi nel 1786. Noi passeremo qui in rivista le specie principali state studiate.

1. *Xanthoxylon Clava Herculis* L. (*X. fraxineum* W. — *X. americanum* Mill — *X. caribaeum* Gaertn.) (5), Bois épineux jaune dei Francesi; Prickly ash, Tootache tree, degli Stati Uniti.

Al Canada passa come potente sudorifero e diuretico (Lamarck); la corteccia insieme a quella dello *X. carolinianum* Lmck. è officina-

(1) Le Mahout et Decaisne. *Traité général de Botanique*, Paris 1868, p. 365.

(2) Saporta. *Études sur la végétation du Sud-est de la France à l'époque tertiaire*. — *Ann. d. Sciences natur. Bot.* IV, vol. 17, p. 97, vol. 19, p. 97; vol. 4° p. 209, 211, vol. 8, p. 112, vol. 18, p. 120.

(3) Nathorst, *Bot. Zeit.*, ann. 40.°, p. 846.

(4) Walpers. *Rep. bot. syst.*, 1842, Lipsia.

(5) L'identità dello *X. Clava-Herculis* L. collo *X. Caribaeum* Lamk, (non Gaertn) ammessa da alcuni autori è negata da altri: vedi Heckel e Schlagdenhauffen *Compt. rend.* vol. 98, p. 996; noi abbiamo messo sotto la rubrica dello *Xanth. Clava Herculis*, i lavori che si riferiscono dagli Autori a questa specie, e daremo quello di Heckel e Schlagdenhauffen sotto la specie *X. Caribaeum* Lamarck; non è impossibile che quest'ultima sia la specie che venne studiata da Pelletan, Chevalier e da Perrins, come vogliono i due Autori francesi sopra citati; il fatto però che essi non riuscirono a trovare nella loro corteccia l'alcaloide di Pelletan o di Perrins (Berberina) non sembra confermare il loro asserto. In ogni caso si avvera il *genus magnopere confusum* di Bentham e Hooker.

nale agli Stati Uniti, ed è così descritta nel Lauder Brunton (1): si presenta in frammenti curvi o cannulati dello spessore di circa 1 millim.: la superficie esterna è d'un grigio brunastro con chiazze biancastre e macchiette minute nere: l'interna più biancheggiate, liscia, inodora; sapore amaro, assai pungente. Si usa nei reumatismi, e si mastica per attutire il mal di denti.

Nel 1826 Chevalier e Pelletan (2) estrassero da questa pianta (e propriamente dagli esemplari delle Antille) un principio cristallizzato, d'un giallo un po' verdastro, di sapore amaro, neutro alle carte di tornasole, e in complesso abbastanza mal definito, che essi battezzarono col nome di Zantopicrite.

Staples più tardi riprese lo stesso studio (3), e trovò che la corteccia dello *X. Clava Herculis* e *X. Caribaeum* contiene un olio volatile, un olio fisso verde, gomma, ed un principio amaro cristallizzabile, che egli chiama Xantoxilina, probabilmente identica alla Zantopicrite di Pelletan e Chevalier. Perrins tuttavia (4) dimostrò che quest'ultima è identica alla berberina, e che la sostanza di Staples non si può confondere con essa.

Lloyd (5) nel 1876 ottenne dalla scorza dello *X. Fraxineum* una sostanza cristallizzabile, insipida, incolore, insolubile in acqua fredda, poco nella calda, poco solubile nell'alcool freddo, facilmente nel caldo. Si colora in giallo coll'acido nitrico, in rosso scuro col solforico, e vi si scioglie. Non ha proprietà glucosidiche nè alcaloidee.

V. Witte nello stesso anno (6) studiava egli pure la corteccia dello *X. fraxineum*, e ne isolava un principio col seguente metodo. La corteccia si estrasse con etere per alcuni giorni; distillato l'etere rimase un liquido denso, resinoso, verdastro, che si esaurì con acqua, si sciolse in alcool, si mise in una storta, dove, dopo cacciato l'alcool, vi si fece agire sopra il vapor acqueo soprariscaldato. Nel recipiente si formò così uno strato oleoso, denso, che presto si rapprese in una massa cristallina giallognola, la quale si purificò mediante ripetute cristallizzazioni dall'alcool caldo.

(1) *Pharmacology*. London 1887.

(2) *Ann. de Ch. et de Phys* (11) XXXIV, p. 290

(3) *Pharm. J. Trans.* [2] IV, 399. Citato nel Watt, *Dictionary*, Vol. V, 1054.

(4) *Pharm. J. Trans.* [2] IV, 465 e *Annalen Suppl.*, 2, 171.

(5) *Am. J. Pharm.* [45], p. 226. Sunto in *Bot. Jahrsb.*, 1876, p. 821, N° 148.

(6) *Ueber die Rinde von Xanthoxylon fraxineum Willd.-- Inaug. Diss.* Bern 1876.

L'analisi della sostanza diede numeri che concordano colla formula  $C^{14}H^{14}O^4$ . Questo corpo, chiamato Xantoxiloina dal Witte, è neutro, cristallizza in prismi monoclini scolorati, trasparenti, senz'acqua di cristallizzazione, fonde a  $131^\circ$  in una massa scolorata resinoida; scaldato oltre si scompone; verso i  $105^\circ$  comincia a sublimare. Si scioglie in 12 parti di alcool freddo a  $65$ , e in 7 di caldo. Si scioglie facilmente nell'etere, cloroformio, benzina, etere acetico e solfuro di carbonio, è insolubile in acqua. Con  $H^2SO^4$  concentrato si colora tosto in giallo rosso, rosso, poi bruno, con  $H^2SO^4$  concentrato e bicromato si colora subito in blou scuro che passa al viola. Non precipita coi sali di ferro, nè coi reattivi degli alcaloidi.

Si scioglie in acido nitrico concentrato con colore rosso giallognolo: coll'aggiunta d'acqua si precipita un corpo solubile in alcool ed etere. La soluzione alcoolica non devia la luce polarizzata. Trattando la soluzione della Xantoxiloina in  $H^2SO^4$  con acqua si ottiene anche un precipitato solubile in alcool con debole soluzione acida. La sostanza non genera zucchero, nè coll'acido solforico diluito, nè coll'emulsina. Sciolta in cloroformio assorbe avidamente il bromo, formando un bromuro polverulento bianco che fonde a  $152^\circ$  ed ha la composizione  $C^{14}H^{13} BrO^4$ .

Edw. T. Moffit (1) sottopose la corteccia dello *X. fraxineum* a trattamenti sistematici e ne dosò l'umidità, le ceneri; esaminò l'estratto benzinic consistente in un olio fisso verdastro trovato già dal Lloyd (2), quello eterico (resina) e quello alcoolico, da cui coll'aggiunta di  $NH^3$  ed agitando con cloroformio ottenne un alcaloide in cristalli giallognoli, solubili in alcool e cloroformio, insolubili in benzina e l'etere. Di questo alcaloide l'Autore dà qualche reazione coi soliti reattivi degli alcaloidi ed afferma che lo crede identico a quello che J. Colton ottenne dallo *X. Carolinianum*, malgrado che quest'ultimo sia insolubile nel cloroformio.

2. *Xanthoxylon Caribaeum* Lamk: questa specie pare essere distinta dalla precedente e si chiama Clavelier des Antilles o Bois piquant dai Francesi; la scorza di una varietà piccola di quest'albero delle Antille tinge in giallo, serve a fare un eccellente vul-

(1) *Am. Journ. of Pharm.* Sept. 1886 [IV], Vol. XVI, N.º 9.

(2) L. c.

nerario deterstivo ed è considerata come febrifuga (1). Questa corteccia venne talora confusa con quella di Angostura, per una somiglianza incontestabile nei caratteri esterni; è però facile il distinguerla studiandone la struttura anatomica.

Ultimamente l'uso di questa corteccia si sparse nella Francia meridionale e soprattutto a Marsiglia, e se ne vantaron le proprietà febrifughe; il che indusse Heckel e Schlagdenhauffen a studiarne la composizione (2).

Questi autori isolarono da questa droga una sostanza cristallizzata  $C^{12}H^{24}O$  che fonde a  $285^{\circ}$  e non si colora in contatto degli acidi solforico, nitrico e cloridrico, concentrati. Di più essi poterono ottenere dall'estratto alcoolico da cui si erano separati i cristalli del corpo  $C^{12}H^{24}O$ , mediante il trattamento colla calce e la successiva estrazione con alcool bollente, due alcaloidi, di cui uno cristallizzato, del quale danno qualche reazione, ma nessuna analisi, e l'altro amorfo. Questi alcaloidi sono un potente paralizzante delle rane. Quanto alla Xantopicrite di Pelletan e Chevalier (Berberina di Perrins) i due autori non la poterono rinvenire, il che non conferma l'identità della specie da loro analizzata con quella che servì ai due chimici francesi nel 1826.

3. *X. carolinianum* Lamk: le foglie hanno l'odore di quelle del melarancio; sono usate, insieme colla scorza ed i semi, come aromatiche, astringenti e rivulsive, e servono a calmare il mal di denti (3). È officinale agli Stati Uniti insieme allo *X. Fraxineum*; la corteccia si rassomiglia a quella di questa ultima specie, ma è d'uno spessore doppio e munita di numeroso proiezioni sùberose coniche, e di spine, esse pure brune e robuste (4). Planchon (5)

(1) Lamarck, l. c.

(2) Heckel e Schlagdenhauffen. *Compt. rend.*, 98 (1884) p. 996.

(3) Lamarck, l. c.

(4) Lauder-Brunton, l. c.

(5) Citato nel *Beckurts' Jahresb. f. Pharmakognosie*, XVI e XVII, *Jahrg* 1881 e 1882 (Gottinga 1884), p. 234. Giova notare che dal sunto risulterebbe che il lavoro del Planchon si trova negli *Annalen* di Liebig al vol. 209, p. 450. Questo volume non ha la pagina 450, nè tanto meno la comunicazione di Planchon. A proposito di *Jahresberichte* giova notare come in quello di Farmacoterapia del Kobert (Straßburgo 1885) a p. 352 il nome *Xanthoxylon* si trasforma in *Xanthoxylum*, che diventa *Xantophyllum* nell'indice. Sarebbe una svista tipografica ad non fermarsi su. se non capitasse proprio a poche righe di distanza da una di-

descrive la corteccia dei rami sottili come coperta da un esile strato di sovero grigio e liscio che si stacca in frammenti quadrati; al disotto c'è un parenchima poco fitto che ricopre lo strato delle fibre bianche del libro.

G. Havens Colton (1) nella corteccia dello *X. Carolinianum* trovò una resina cristallizzabile ed una sostanza giallo dorata di natura alcaloidea.

4. *X. Piperitum* D. C. (*Fagara piperita* L.) pepe giapponese.

Stenhouse (2) dalla distillazione con vapor acqueo dei frutti schiacciati ottenne un olio volatile composto di un terpene (Xantoxilene  $C^{10}H^{16}$ ) che bolle a  $162^{\circ}$ , da cui si separa a freddo la Xantoxilina  $C^{20}H^{24}O^8$ ; essa si può anche ottenere svaporando l'estratto alcoolico dei frutti e lavando i cristalli con ammoniacca per separarne la resina. Cristallizza in grandi tavole setacee, scolorate, ha debole odore, sapore aromatico, fonde a  $80^{\circ}$  e distilla indecomposta.

5. *X. Pentanone* D. C.; si trova nella nuova farmacopea messicana.

Il legno viene in pezzi di varie dimensioni; corteccia spessa, dura, coperta d'uno strato gialliccio poco aderente; il tessuto sottostante alla corteccia è verde-cinereo negli strati esterni, rosso bruno negli interni. — La frattura trasversale è ineguale e mostra delle linee alternanti bianchiccie e rossiccie. Il libro d'un bianco di calce. — Non ha odore, masticato sviluppa un sapore pungente ed acre. Il legno è bianco-giallastro, a fibra grossolana.

Secondo Mendez la droga contiene resina, tannino, sostanza colorante, un principio analogo alla saponina, glucosio, gomma, sostanze estrattive, ed un corpo cristallizzabile azotato solubile in alcool o cloroformio, di natura probabilmente alcaloidea. Si usa

chiarazione che prova, come il Kobert sia assai sottile in fatto di etimologia. Egli infatti abbandona a p. 353 la denominazione di *ptomaine* come quella che offende tutte le regole grammaticali, e vi sostituisce, quella di *ptomatine* come la sola possibile. A questa stregua che dovremo dire di *xyllum* (che diventa *phyllum*) e si sostituisce allo  $\xi\acute{\upsilon}\lambda\omicron\nu$ ? Nel nostro paese in cui sorse il nome ed il concetto di *ptomaina*, questo nome è così felice e risponde tanto alle esigenze etimologiche ed a quelle della armonia, che sarebbe peccato cambiarlo, quando non fosse uno sfregio alla memoria di chi lo propose.

(1) Husemann e Hilger. *Pflanzenstoffe*, 2.<sup>a</sup> ediz. Vol. 2.<sup>o</sup>, p. 859,

(2) *Liebig's Ann.* 89, 251, 104, 236.

come tonico, stimolante od antisifilitico. L' infuso: a Veracruz, si prescrive nel vomito nero (1).

6. X. *Ochroxylum* D. C. della Columbia. Il legno contiene un principio colorante giallo, usato in tintoria; serve inoltre di base a rimedii antidontalgici (2). Triana e Planchon (3) parlano anche di questo legno tintorio che potrebbe rimpiazzare la *Berberis vulgaris*, e ne confermano gli usi nei dolori ai denti e nelle oftalmie irritative. Flückiger (4) afferma che questa specie e lo *X. rigidum* Humb. Bompl. et Kunth contengono berberina.

Parecchie altre specie servono alla tintoria, o sono stimate per i loro legni. Uno *Xanthoxylon* delle rive e delle isole del fiume Amur (fra 146° e 155°, long. E. isola di Ferro), *Phellodendron Amurensis* (5) Rupr., contiene una sostanza colorante, bruna, insolubile in alcool, acido acetico e potassa. Merklin crede che questa sostanza, che è solubile in acido cromico o nel miscuglio di Schultze, sia contenuta allo stato liquido nella pianta vivente. La stessa sostanza si troverebbe anche nel legno dello *X. piperitum*.

Sotto il nome di Coentrillo si usa al Brasile il legno dello *X. hyemale* St. Hil.; un altro legno più stimato chiamato Tinguaciba, è dato dallo *X. spinosum* W. (6).

Alla Repubblica Argentina si usa lo *X. Naranjillo* come sudorifero, scialagogo e diuretico, ad un dipresso come la foglia di Jaborandi. Il Parodi vi avrebbe trovato un alcaloide, un carburo d'idrogeno analogo al pilocarpene e della formola  $C^{10}H^{16}$  (identico forse a quello ottenuto da Stenhouse dallo *X. piperitum*), uno

(1) *Am. Journ. of Pharm.* Febr. 1886.

(2) L. R. Tulasne. *Plantes nouvelles de la Colombie*, — *Ann. d. Scienc. naturelles. Bot.* III, vol. 7.°, p. 272 (1847).

(3) *Prodromus florae novo-granatensis*. — *Ann. des Sciences nat. Bot.* V, vcl. 14, p. 314.

(4) *Pharmakognosie*. Berlin 1883, p. 384.

(5) A. Grigorieff, *Zur Anatomie des Phellodendron Amurensis* Rupr. *Bot., Zeit. Jahrg* 29 (1871) p. 349.

(6) Wittmack. *Verzeichniss brasilianischer Hölzer*. *Bot. Zeit. Ann.* 31.°, pag. 260-265; vedi anche *Die brasilianische pharmaceutisch pharmakognostische u. chemische Sammlung, gesandt zur internationalem pharmaceutischen Ausstellung in Wien. Tinguaciba Rinde (X. tinguassiba St. Hilaire)* del sunto nel *Bot. Jahresh. di Just.*, 1883 p. 333.



stearoptene cristallizzato ed un olio essenziale il cui profumo ricorda la melissa ed il limone (1).

Parecchi Xantoxylon asiatici sono conosciuti per le loro applicazioni; la radice aromatica dello *X. nitidum* è usata in China come sudorifera, emmenagoga e febbrifuga: le foglie contengono leggiera quantità di un olio volatile e servono come condimento (2). Gli *X. alatum*, *zeilanicum*, *platyspinum* sono aromatici amari (3). Nelle montagne dell'India si adoperano come pepe i frutti dello *X. Rhetza* D. C., *X. Budrung* D. C.: del primo il Le Mahout e Decaisne affermano che si chiara colà col nome di pepe del Giappone, nome come vedemmo proprio dello *X. piperitum* D. C. o *Fagara piperita* L.

Queste specie contengono forse la sostanza Xantoxilina dello Stenhouse. Alcune specie di *X.* danno dei semi che si usano a stordire i pesci, come si pratica coi frutti del Coccolo.

Non è nostra intenzione uscire in questa rassegna dal genere *Xanthoxylon* propriamente detto, poichè se dovessimo riportare le piante medicinali dell'intero gruppo dello *Xanthoxyloae*, peggio poi se uscissimo a discorrere degli altri gruppi della famiglia delle Rutacee, dovremmo entrare in argomenti assai discesti dai nostri. Basti il dire che fra le *Xanthoxyloae* si trova il gen. *Pilocarpus*, e nelle altre Rutacee, i generi *Galipea*, *Ruta*, *Dictamnus*, *Citrus*, per comprendere la diversità degli argomenti che vi si riattaccano.

Tuttavia di una droga è necessario far menzione, sia perchè non è impossibile che appartenga al genere *Xanthoxylon* propriamente detto, sia perchè pare contenga dei principii analoghi a quelli delle piante di cui abbiamo fatto la rassegna. Questa droga è la così detta radice Lopeziana o Raitz de Juan Lopez Finero, di cui discorre il Redi nella sua lettera al padre Kircher (4). Il Redi la dice di color citrino e a giudizio del sapore molto amara.

(1) *Eclairts Jahrsb. f. Pharmacognosie, etc.*, 16 o 17, ann. 1881-82, p. 234. Vedi anche *Flückiger Pharmacognosia*, Berlin 1883, che mette questa specie e lo *X. elegans* fra le piante denominate Jaborandi.

(2) Le Mahout et Decaisne, l. c.

(3) Baillon. *Bot. méd.* p. 857.

(4) *Esperienze intorno a diverse cose naturali e particolarmente a quelle che ci son portate dall'Indie* negli *Opuscoli di Storia naturale* del Redi pubblicati dal Livi coi tipi Lemonnier 1858 a pag. 287.

Una figura che ne dà non ci dice altro, se non che si tratta di frammenti regolarmente cilindrici, con una parte legnosa centrale assai ben sviluppata, ed una corteccia ruvidetta. Le virtù attribuite a questa radice sarebbero di guarire le ferite degli animali velenosi, di estinguere ogni sorta di terzane e quartane e di produrre la guarigione delle piaghe, virtù che il Redi non riesce a confermare.

Il Lopez trovò questa radice, come il Redi ci dice, soggiornando nei paesi di Mongolo e d'Angos, che, situati nel Zanguebar, son bagnati dal fiume Cuama, il moderno Zambese; ed è in queste stesse regioni che il dott. Kirch trovò la *Toddalia lanceolata* Lanck (1). Questa pianta o uno *Xanthoxylum* sarebbero adunque l'origine della famosa radice Lopeziana. In Olanda fu ancora recentemente in uso la radice della *Toddalia aculeata* Pers., che alcuni vogliono sia identica alla radice Lopeziana. I componenti di queste droghe sono ignoti. Schnitzer (2) vi trovò molta resina ed un olio essenziale, avente un odore di cinnamomo e di melissa. L'aspetto esterno di queste radici rassomiglia moltissimo a quello di alcuni *Xanthoxylon* (3).

La radice di *Xanthoxylon*, su cui noi abbiamo intraprese già da qualche tempo delle ricerche, ci venne spedita dalla casa Th. Christy fin dal dicembre 1885: le prime indagini fatte da uno di noi, in collaborazione col dott. Monari, vennero comunicate all'Accademia di Medicina di Torino il 1.º aprile 1887 e pubblicate in quel giornale. In seguito, avendo esaurito il prezioso materiale su si cui sperimentava, lo studio dovette sospendersi fino a che ce ne fosse spedita una nuova quantità da Londra, il che ebbe luogo nel febbraio 1888. Questo invio fu di sole cortecce prive del legno, e ci permise di ottenere in maggior quantità i prodotti caratteristici.

(1) *Flückiger and Hanbury. Pharmacographia*, II. ed. London 1879.

(2) *Flückiger e Hanbury*, I. c., p. 112.

(3) La rassomiglianza è soprattutto grande precisamente coll' *Artar root* che forma l'argomento del nostro lavoro. *New Commercial Plants and Drugs*, N. 10, Londra 1887, pag. 118.

La droga in commercio porta il nome di Artar root, che è quanto dire radice di Artar; proviene dalla costa occidentale d'Africa, nè ci riuscì di avere notizie più determinate sulla località in cui si raccoglie. Non la si ebbe che da Christy, ed ancora abbastanza stentatamente dapprima, dacchè egli ci scriveva che la raccolta non si fa abbondante: una casa tedesca, a cui ci rivolgemmo perchè l'aveva in catalogo, non ce la seppe trovare.

La determinazione della specie a cui appartiene la droga Artar root, non venne fatta da noi, ma dal Christy a Londra (1). Secondo tale determinazione la droga sarebbe la radice dello *Xanthoxylon senegalense* D. C. (Fagara *Xanthoxyloides* Lamk). Questa pianta è così descritta nel De Candolle (2): *X. senegalense, aculeatum, foliis impari-pinnatis, foliolis obovatis integerrimis subemarginatis, petiolis teretibus nervisque foliorum aculeatis; in Senegal.*

La radice di *Hanthoxylon senegalense* viene in pezzi irregolarmente cilindrici di dimensioni assai variabili. Alcuni misurano alla sezione un centimetro, altri fino a 18: fra questi due estremi si trovano tutte le dimensioni.

La forma generale è cilindrica, alquanto tortuosa; talora si dipartono dei rami che divaricano di poco dalla radice da cui si staccano. Sono ricoperti da una corteccia che abbiamo constatato essere la parte attiva della droga, e su cui ci fermeremo di più. Il legno assai denso, tenace, durissimo e pesante si rompe con frattura scheggiata lunga; è suscettibile di lavorazione. Alla sezione si mostra di color giallo pallido con fine punteggiatura bianca; i cerchi di accrescimento appena sensibili; i raggi midollari finissimi, fitti ed ondulati nel loro decorso, si riuniscono al centro che non ha midolla. Odore e sapore nulli.

La corteccia ha uno spessore vario da due millimetri fino a circa un centimetro nei pezzi più grossi; in ogni caso essa è sempre in quantità piccola rispetto al legno. Messa nell'acqua però si gonfia assai, mentre il legno compatto assorbe assai poco, e così si alterano i rapporti reciproci di questi due organi.

(1) Nel *New Comm. Pl. u. Dr.* Christy attribuisce ad Holmes la determinazione della pianta a cui appartiene l'*Artar root*. In questo argomento noi non potevamo entrare; basta in ogni caso il carattere generale della radice per dimostrarela appartenente ad una *Xanthoxylea*.

(2) *Prodromus systematis naturalis regni vegetabilis*. Parisiis, MDCCCXXIV, pars prima, p. 726.

La corteccia si stacca abbastanza facilmente dal legno, lasciando una superficie finamente striata nel senso assile, a cui aderiscono ancora dei frammenti del tessuto interno corticale. Essa differisce notevolmente d'aspetto, a seconda della dimensione e perciò dell'età della radice. Nelle radici giovani, che sono più regolarmente cilindriche e poco ramificate, la corteccia è bruno-rossastra con delle macchiette d'un giallo vivo sparse irregolarmente. Queste macchie (lenticelle) sono irregolarmente ovali, col maggior diametro disposto in direzione assile e lungo 2 a 3 millim.: appaiono appena rialzate sulla superficie della corteccia, che è munita di numerose rughe longitudinali, parallele, a decorso ondeggiante. Talora la pellicola bruna esterna si stacca in sottili laminette e compare al disotto il tessuto più chiaro del parenchima corticale su cui si innalzano le macchiette ovali di tessuto giallo. Le radici vecchie e grosse sono più tortuose di decorso e sovente la sezione è irregolare, invece di essere regolarmente circolare: lo spessore della corteccia, quantunque assai maggiore che nei rami giovani, pure è trenta o quaranta volte minore del diametro del legno. La superficie esterna mostra delle grandi zone tutte di color giallo, tramezzate da isole di color grigio giallognolo. È probabile che lo strato soveroso bruno che ricopre tutta la superficie delle radici giovani, lasciando solo spuntare le lenticelle, si sia tutto staccato o naturalmente o per azioni meccaniche: essendosi contemporaneamente fuse insieme per accrescimento periferico le zone di tessuto corticale lenticillare, si sono formate delle grandi isole d'un giallo vivo, di spessore variabile, munite di scanalature longitudinali: questo tessuto è come spugnoso, si lascia scalfire dall'unghia e si stacca nettamente dallo strato sottostante di tessuto corticale.

La corteccia, soprattutto dei rami grossi, ha un odore particolare aromatico, ed un sapore dapprima aromatico, poi acuto e produce un pizzichio sulla lingua, localizzato ai punti in cui la corteccia venne in contatto, pizzichio che rammenta quello che producono l'applicazione dei due poli d'una pila debole.

L'esame microscopico della corteccia dei piccoli rami la dimostra formata (procedendo dall'esterno all'interno) da uno strato di cellule soverose tavolari, disposte in tre o quattro serie, le quali sono ripiene di globuli e di masse irregolari di resina solubile nella potassa e nell'alcool. Segue la corteccia esterna, formata di ele-

menti allungati nel senso tangenziale, fra i quali sono racchiusi i fasci delle fibre primitive del libro. Negli elementi del parenchima corticale sono abbondanti i granuli d'amido e le resine: le fibre del libro invece sono trasparenti, d'un giallo citrino, e mostrano netti i cerchi concentrici della lignificazione; la cavità interna più o meno colmata, ed in alcuni casi ridotta a zero. Nelle sezioni tangenziali queste fibre appaiono allungate, aderenti le une alle altre. Segue la corteccia interna, i cui fasci fibro-vascolari constano delle stesse fibre schlerenchizzate, ma meno completamente che quelle dei fasci primitivi, per cui mostrano ancora chiara la cavità interna; esse sono anche più piccole di quelle periferiche e non raccolte insieme ad isole, ma disseminate fra gli elementi cellulari del fascio. I raggi midollari di tre o quattro cordoni di cellule, percorrendo tortuosamente la loro via, seguitano a contenere nelle loro cellule gli stessi elementi, resina ed amido, che si vedono abbondanti nella corteccia esterna, ed anche quando sono giunti nel legno il jodio colora ancora i granelli contenuti nelle cellule. Il legno mostra fra i fasci di fibre dei grandi vasi a sezione circolare.

Nelle cortecce dei grossi rami ed in corrispondenza del tessuto giallo che si è sostituito al primo involuppo esterno, si può vedere come il tessuto sia costituito da elementi disposti in parecchi strati, la cui linea di separazione si scorge anche ad occhio nudo: i più esterni sono formati da elementi di forma parallelepipedica col maggior diametro disposto in senso radiato; mano mano che ci si approfonda questo diametro si accorcia e le cellule prendono prima la forma cubica, poi quella leggermente schiacciata o tavolare propria degli elementi del sovero. La tinta di questo strato è d'un bel giallo vivo. Le cellule, a differenza di quelle dei rami giovani, sono completamente vuote.

Segue poi la corteccia propriamente detta, la quale non differisce più da quella giovine, se non per contenere una quantità assai maggiore di resina solubile in potassa ed in alcool, che suole allora raccogliarsi in grandi masse, nelle cellule del parenchima del floema, tanto perifericamente, che nei raggi midollari. I granuli d'amido sono assai meno numerosi e si limitano alla corteccia esterna; insieme alle resine accresciute, compare l'ossalato calcico, che si depone in bei cristalli negli elementi sia della corteccia esterna, sia del parenchima dei fasci fibro-vascolari. I raggi midollari sono

anche qui tortuosi nel loro decorso e formati da serie di tre o quattro elementi.

Nella nota preventiva che uno di noi pubblicò insieme col dott. Monari, abbiamo accennato a diversi composti ottenuti dallo *X. senegalense*, i quali erano un olio fisso, una sostanza cristallizzata neutrale fondente verso i 120° e due alcaloidi, entrambi dotati della proprietà di formare sali colorati e dei quali, l'uno, il più abbondante, era amorfo, l'altro scarsissimo, cristallizzava in begli aghi di color rosso sangue.

Naturalmente la nostra attenzione si diresse principalmente sugli alcaloidi, e perciò allorquando nel gennaio 1888 ci si spedirono da Londra due sacchi contenenti 42 chil. di cortecce, decidemmo di risparmiare l'estrazione mediante ligroina, la quale ci aveva dato soltanto l'olio grasso e la sostanza neutrale e sottoponemmo subito la droga al trattamento necessario per ottenere gli alcaloidi. Siccome la corteccia ci giunse in frammenti di varia grandezza, che non si prestavano alla estrazione, così la facemmo polverizzare in un mulino a pepe, esistente qui in Torino. L'operazione si compì bene perchè le cortecce sono fragili.

La polvere così ottenuta in porzioni di 4 a 5 chil. per volta, venne messa in un estattore di rame, il quale permetteva l'estrazione a caldo con una quantità costante di alcool. L'alcool adoperato per l'estrazione era a 94 % e l'operazione durava 10 ore, in capo alle quali si constatava che l'alcool non estraeva più nulla.

L'estratto alcoolico era un liquido scuro, denso, di sapore prettamente amaro dapprima e pungente in seguito, come quello della corteccia. Dopo distillata una parte dell'alcool, l'estratto veniva svaporato in larghe cassule a bagno-maria, a bassa temperatura, finchè assumesse consistenza sciropposa; in seguito poi lo si trattava a freddo con soluzione officinale di idrato sodico fino a reazione prettamente alcalina.

Un tentativo da noi fatto di sostituire la calce alla soda non ci diede buoni risultati, in quanto che la massa, fattasi densissima e tenace, non si poteva più estrarre con etere e, diluita, si emulsionava.

Durante l'alcalinizzazione si sviluppava un forte odore di am-

moniacca, la presenza della quale venne inoltre accertata colle carte reattive e colla reazione coll'acido cloridrico.

La massa, primitivamente bruna, quand'era completamente alcalinizzata diventava più chiara, e sulle carte di tornasole lasciava una macchia azzurro-verdastra.

Per ottenere dall'estratto alcalinizzato gli alcaloidi, cercammo dapprima se fossero sufficienti la benzina e la ligroina; ma i risultati negativi ottenuti ci obbligarono a ricorrere all'etere solforico, malgrado gli inconvenienti gravi di un tale trattamento, visto il prezzo elevatissimo di questo solvente. Dibattendo con etere in grandi boccie gli estratti alcalinizzati, lasciando riposare a lungo finchè dalla massa, che facilmente si emulsionava, si separasse l'etere, separandolo col sifone e ripetendo l'operazione finchè l'etere non si colorasse più in giallo e non s'intorbidasse più coll'acido cloridrico, ottenevamo un estratto eterico di color giallo citrino. Quest'estratto, lavato a più riprese con acqua, si distillava per riottenerne quasi tutto l'etere, e il residuo si trattava con acido cloridrico. Nelle prime operazioni, temendo che l'alcaloide potesse alterarsi sottoponendolo all'azione del calore, avevamo cura di trattare prima con acido cloridrico; ma in seguito abbandonammo questo sistema.

L'acido cloridrico aggiunto all'estratto eterico, sia avanti sia dopo la distillazione, vi determinava la formazione di un precipitato abbondante, cristallino, formato di minutissimi aghetti; il liquido eterico diventava completamente chiaro ed anche svaporato non mostrava più di contenere alcaloide.

Questo metodo da noi adottato, il quale è estremamente lungo e costoso, è però il solo che ci abbia dato dei risultati. Noi tentammo di estrarre direttamente le cortecce con acqua acidulata con acido solforico, sapendo che i solfati degli alcaloidi già da noi prima ottenuti sono solubili in acqua; gli estratti acidi neutralizzati non ci diedero traccia alcuna di alcaloide. Tentammo allora di sottoporre allo stesso trattamento il residuo della distillazione degli estratti alcoolici ottenuti direttamente dalla droga, e anche qui con risultato negativo.

Il cloridrato così ottenuto veniva filtrato rapidamente alla pompa, lavandolo con acqua acida per acido cloridrico; malgrado questa precauzione, i filtrati trattati con una base davano sempre un

precipitato di alcaloide, che si raccoglieva a parte e si purificava.

Il cloridrato, lavato e seccato all'aria, si scioglieva in poca acqua a freddo, si filtrava e poi si trattava con ammoniaca o idrato sodico.

Si otteneva così un precipitato fioccoso, leggero, amorfo, che discendeva lentamente al fondo formandovi uno strato d'una tinta giallo-rossigna, mentre il liquido sovrastante era per lo più colorato in rosso pallido.

Siccome risulta dalla nota già citata, in questo precipitato si dovevano trovare nello stato libero i due alcaloidi dello Xanthoxylon, dei quali quello cristallizzante in aghi rossi è solubile in acqua a caldo. Separato dunque il precipitato alcaloide, lo gettammo su un filtro e lo lavammo con acqua calda; i filtrati avevano bensì una colorazione rossigna pari a quella delle acque madri da cui si era separato l'alcaloide, ma svaporando queste soluzioni rosse non ottenemmo mai un solo cristallo pari a quelli che conserviamo dell'antica preparazione.

Non v'ha dubbio, avendo noi operato esattamente come per l'addietro, che questo alcaloide rosso, se fosse esistito, avrebbe dovuto rinvenirsi, e il reperto negativo ci prova che esso non esisteva più nelle cortecce di nuova spedizione.

La successiva purificazione dell'alcaloide consisteva nel trasformarlo in sali, riprecipitarlo allo stato libero e ricombinarlo cogli acidi facendolo cristallizzare.

Durante le prime salificazioni dell'alcaloide mediante HCl si separavano sempre delle quantità più o meno grandi di una resina nera, la quale riteniamo fosse un'impurità trascinatasi attraverso alle varie operazioni, e non un prodotto di scomposizione dell'alcaloide, giacchè l'alcaloide, precipitato dai sali ben cristallizzati ed a punto di fusione costante, si scioglie sempre senza dar più resine.

Invece di scomporre il cloridrato ottenuto direttamente dagli estratti eteri con una base, lo si può ricristallizzare parecchie volte dall'alcool bollente e poi scomporlo così purificato.

In un modo o nell'altro che procedessimo, nei liquidi da cui dovevano precipitarsi i sali del nostro alcaloide, noi ottenevamo sempre una piccola quantità di cristalli di un sale assai meno solubile.



Queste porzioni separate e trattate con una base ci davano un precipitato non più giallo-rossigno, ma perfettamente bianco. Questo precipitato costituisce dunque un terzo alcaloide rinvenuto nelle cortecce dello *X. senegalense*; esso però vi si trova in piccolissima quantità.

L'alcaloide principale della corteccia di Artar-Root, a cui noi assegneremo il nome di *Artarina*, vi esiste in quantità non molto grande e al più di qualche millesimo. Si presenta quando è libero sotto forma di una polvere amorfa, di un grigio roseo, la quale, seccando, esposta alla luce, si oscura alquanto. I tentativi da noi fatti per ottenerlo sotto forma cristallizzata non ci diedero alcun risultato.

Anche lasciandolo per parecchi mesi in acqua in presenza di una piccola quantità di  $\text{NH}^3$ , non si poterono ottenere cristalli di un idrato.

Bruciato su una lamina di platino si fonde, scomponendosi, in un liquido bruno-scuro, sviluppa dei vapori bianchi di debole odore rammentante la chinolina e si riduce in un carbone che brucia difficilmente, senza lasciare però traccia di ceneri.

Scaldato in una stufa, incomincia ad imbrunire verso i  $210^\circ$  e fonde a  $240^\circ$  in un liquido bruno, che mostra di essere già un prodotto di decomposizione.

Cogli acidi diluiti si trasforma facilmente e completamente in sali colorati in giallo d'oro. Messo sulla carta rossa di tornasole ed inumidito, ha reazione francamente alcalina. Non si altera conservandolo a lungo sull'acido solforico.

*Solubilità.* — L'alcaloide libero è insolubile in acqua sì a freddo che a caldo; alquanto solubile nell'alcool assoluto ( $98 \frac{0}{100}$ ) bollente. — Si scioglie facilmente in etere e nell'alcool amilico bollente e nell'acetone, specie a caldo: nel cloroformio si scioglie difficilmente anche a caldo; se è precipitato di fresco è facilmente solubile nell'alcool metilico soprattutto se caldo, quello conservato su  $\text{H}^2\text{SO}^4$  vi si scioglie con maggior difficoltà. La benzina non scioglie l'alcaloide, nè recente, nè vecchio.

Di questo preparato non abbiamo fatto alcuna analisi perchè la massima parte si utilizzò alla preparazione dei sali, sia per lo studio chimico, che per lo studio farmacologico.

*Cloridrato.*—Abbiamo già accennato al metodo di preparazione di questo sale; aggiungeremo che lo si può purificare assai bene precipitandolo dalla soluzione alcoolica mediante etere in eccesso.

Questo sale si presenta in begli aghi finissimi, che si possono riunire a ciuffi o a druse nelle soluzioni che si facciano svaporare lentamente e che per lo più, allorchè si precipitano spontaneamente col raffreddarsi delle soluzioni sature, si separano sciolti in modo da comunicare al liquido dei riflessi setacei.

Questo sale si scioglie in piccola quantità nell'acqua, meglio ancora nell'alcool; in entrambi i solventi si scioglie meglio a caldo.

Nel cloroformio, nell'alcool amilico si scioglie bene soprattutto se a caldo, e nell'acetone e nell'alcool metilico è solubilissimo anche a freddo. Nell'etere e nella benzina è insolubile. Cristallizza benissimo da tutti i solventi.

Abbiamo determinato la solubilità di questo sale (anidro) nell'acqua e l'abbiamo trovata a  $14^{\circ}\text{C}=0,514\%$ . La presenza di acido libero diminuisce subito la solubilità e questo non soltanto per il cloridrato, ma anche per tutti gli altri sali.

Le soluzioni di questo sale in acqua e alcool non hanno potere sul raggio polarizzato.

Scaldando questo sale verso i  $60$  o  $70^{\circ}$  incomincia ad anne-rire lievemente senza però emettere vapori, fonde a  $189^{\circ}$  (non corretto) decomponendosi in un liquido di color violetto che non cristallizza più.

Questo sale forma probabilmente tre idrati come vedremo fra poco, quando esporremo i dati analitici: l'acqua di cristallizzazione si svolge già lasciandolo sull' $\text{H}^2\text{SO}^4$  a freddo.

Le nostre analisi vennero quasi tutte eseguite su questo sale ben purificato e seccato fino a peso costante.

Si è già accennato nella memoria prima come i risultati analitici non fossero ancora concordi, ed una causa di questo fatto si era trovata nel miscuglio dei due alcaloidi amorfo e cristallizzato. La prova dell'impurezza del sale allora ottenuto la si ha nel punto di fusione più basso ( $182^{\circ}$ ). I preparati analizzati da noi avevano tutti lo stesso punto di fusione; alcuni di essi provenivano ancora dalle porzioni ottenute nelle prime ricerche, le quali naturalmente si erano convenientemente purificate.

La combustione di questo alcaloide riesce alquanto difficile per

la grande incombustibilità del carbone che lascia, e questo inconveniente si fa sentire maggiormente nel caso nostro, in cui si operò in tubo chiuso.

Le combustioni si fecero mescolando la sostanza con ossido di rame: alla parte anteriore del tubo si metteva un piccolo strato di bicromato di piombo, indi un tappo d'amianto e poi i cilindri di rame ridotto:

- 1.° gr. 0,3258 di sostanza diedero 0,1724 H<sup>2</sup>O e 0,7738 CO<sup>2</sup>.  
 2.° " 0,2772 " " 0,1486 H<sup>2</sup>O e 0,6566 CO<sup>2</sup>.  
 3.° " 0,3083 " " 0,1558 H<sup>2</sup>O e 0,7190 CO<sup>2</sup>.

Calcolando il per cento di carbonio e idrogeno si ha:

I. C. =	64,77	H =	5,88
II. "	64,59	"	5,95
III. "	64,86	"	5,72

Le determinazioni di azoto si eseguirono svolgendo CO<sup>2</sup> dal carbonato di piombo puro e raccogliendo il gas nell'azotometro Schiff.

1.° gr. 0,3564 di sostanza ci diedero 9,60 c.c. azoto alla pressione 743,85 e temp. 16,°5

2.° gr. 0,3919 di sostanza ci diedero 10,60 c.c. azoto alla pressione 742 m.m. e temp. 14,°5

il che ci dà nei due casi 3,06 % azoto.

La determinazione di cloro ci offrì qualche difficoltà perchè noi, vista la poca quantità di sostanza di cui disponevamo per non distruggerla dosammo il cloro direttamente allo stato di Ag Cl per doppia decomposizione.

In questa operazione acidulando con HNO<sup>3</sup> la soluzione del cloridrato, si precipita immediatamente del nitrato di artarina pochissimo solubile in acqua; aggiungendo poi il nitrato d'argento si precipita insieme al cloruro una nuova quantità di nitrato e ciò quando anche si coperi a caldo.

Noi abbiamo lasciato depositare i due precipitati, decantammo il liquido soprastante ben chiaro e seguitammo a lavare il precipitato nel bicchiere stesso prima con acqua e poi con alcool caldo. Quando tutto il nitrato d'artarina fu esportato si gettò il cloruro d'argento sul filtro, si lavò ancora e si procedette nel modo ordinario.

Un dosaggio venne eseguito direttamente nella soluzione alcoolica del cloridrato d'artarina in cui il nitrato è più solubile:

1.° gr, 0,3452 sostanza diedero gr. 0,1166 AgCl.

2.° " 0,3876 " " " 0,1294 "

calcolando si ha %:

1.° Cloro 8,11

2.° " 8,25.

Abbiamo accennato all'esistenza probabile di tre idrati; infatti il cloridrato da noi ottenuto dall'alcool perdeva sull'acido solforico 7,51 %: lo stesso sale ottenuto raffreddando una soluzione satura di cloridrato nell'acqua calda perdeva 15,10% (fonde a 194°).

Questo secondo idrato è solubile nell'acqua nella proporzione di 0,428 % e fonde a 194°.

Un'altra determinazione eseguita su un sale ottenuto dall'alcool ci diede per risultato una perdita del 12,1 %.

*Cloroplatinato di artarina*. — Si ottiene precipitando la soluzione alcoolica del cloridrato con tetracloruro di platino; forma cristalli fini, aghiformi, di un giallo pallido, insolubili in acqua e in alcool. Questo sale è assai stabile e non fonde ancora a 290°: le analisi da noi fatte con sale seccato prima su H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, poi nella stufa a 100° fino a peso costante ci diedero i seguenti risultati:

1.ª gr. 0,2942 di sostanza diedero platino gr. 0,052

2.ª " 0,2167 " " " " 0,0386

da cui si calcola:

	I	II
Pt. %	17,66	17,81

In un'analisi fatta colla stessa sostanza delle prime preparazioni si trovò 17,62 % di Pt.

*Jododerivato*. — Se si tratta una soluzione alcoolica fredda di cloridrato di artarina con soluzione di jodio in ioduro potassico si ottiene immediatamente la formazione di un precipitato bruno verdastro fioccoso, minuto, che si depone lentamente nel fondo e che al microscopio appare composto di minutissimi aghi prismatici, corti, intrecciati insieme in masse. Questo precipitato è insolubile in acqua e si scioglie con difficoltà nell'alcool assoluto bollente.

Anche in questo caso la determinazione di I venne fatta non distruggendo la sostanza, ma per doppia decomposizione.

La sostanza, fu posta in una bevuta, a b. m. con refrigerante ascendente e trattata con alcool assoluto; non si è sciolta completamente. Si trattò a caldo con  $\text{AgNO}_3$  acidulando leggermente con  $\text{HNO}_3$ . La scomposizione del iodidrato si fece tosto e completa; si riscaldò ancora qualche tempo, si filtrò lavando l'AgJ con acqua calda leggermente acida per  $\text{HNO}_3$ .

Gr. 0,0972 sost. diedero gr. 0,0634 AgJ o cioè J 35,28 %.

*Solfato.* — Si ottiene direttamente dall'alcaloide trattandolo con  $\text{H}^2\text{SO}^4$  allungato; per ottenere i cristalli conviene svaporare le soluzioni perchè è assai solubile; in presenza di un eccesso d'acido la solubilità diventa minore.

Precipitato cristallino in fina polvere composta di minuti cristalli aghiformi. Col calore si comporta come il cloridato, cioè incomincia ad imbrunire dai 60 ai 70° e fonde bene a 240° (non corretto) in un liquido violetto.

gr. 0,5834 di sostanza secca all'aria perdettero sull' $\text{H}^2\text{SO}^4$  gr. 0,0442 di  $\text{H}^2\text{O}$ ; il che equivale a 7,5 % di acqua.

La determinazione di  $\text{H}^2\text{SO}^4$  si fece anche qui senza distruggere la sostanza, precipitando direttamente la soluzione acquosa con  $\text{BaCl}_2$  previa acidificazione con HCl, il quale naturalmente dava un precipitato di cloridrato dell'alcaloide; il lavaggio si fece come nel caso precedente per decantazione e in fine sul filtro direttamente.

I<sup>a</sup> Gr. 0,2786 di sostanza diedero  $\text{BaSO}^4$  gr. 0,1356

II<sup>a</sup> " 0,2590 " " " 0,1234

Calcolando si ha:

	I	II
$\text{H}^2\text{SO}^4$	20,15	20,03

Accenneremo qui ad una serie di altri sali che abbiamo preparato senza eseguire su di essi alcuna determinazione analitica.

*Nitrato d'artarina.* — Si ottiene direttamente dall'alcaloide col l'acido nitrico o per doppia decomposizione dal solfato mediante un nitrato. Precipitato di fresco, versando una soluzione di  $\text{KNO}_3$  in una soluzione acquosa di cloridrato d'artarina, forma una massa densa, gelatinoide, in cui la bacchetta di vetro sta diritta. Al mi-

croscopio il precipitato, d'un giallo d'oro bellissimo, appare come una massa amorfa finissimamente punteggiata, con quà è là degli esilissimi fili di cristalli contorti e ramificati. Col tempo il numero dei cristalli va aumentando a spese della massa amorfa, e allora se ne scorgono molti riuniti in fascetti a covoni.

Questo precipitato si getta su di un filtro; il filtrato è appena giallognolo; trattato con ammoniaca si scolora e si fa opalescente; lasciandolo in riposo, si vede radunarsi in fondo una traccia di alcaloide libero in fiocchi bianchi amorfi. Questo comportamento dimostra la pochissima solubilità del nitrato di artarina in acqua. Se si ricristallizza dall'alcool il nitrato di artarina ottiensi tutto in lamine e fili sottilissimi, riuniti insieme a rosetta od a ciuffi: le lamine sono lanceolate, come i cristalli d'acido urico, ma più lunghi e sottilissimi. Seccato il nitrato di artarina (ricristallizzato dall'alcool) fonde a 212° in un liquido rosso-scuro, senza dare prima alcun indizio di decomposizione.

La grande analogia che passa fra l'artarina e la berberina ci indusse a preparare contemporaneamente del nitrato di berberina collo stesso metodo, onde paragonare i due prodotti. Il precipitato ottenuto è pulverulento, pesante, tutto composto subito di minuti cristalli prismatici. In acqua questo sale è assai più solubile che non il corrispondente dell'artarina, tantocchè le acque madri con ammoniaca si arrossano e danno in capo a 24 ore un deposito sensibilissimo di alcaloide in bei cristalli fini, lunghissimi, rigidi. Così pure in alcool il nitrato di berberina è più solubile di quello d'artarina.

Il nitrato di berberina ricristallizzato dall'alcool e secco all'aria non fonde neppure a 290° e si carbonizza. In questa occasione noi usammo tanto il sale preparato da noi, quanto una porzione di un preparato del Marfori (1), ed analizzato: entrambi si comportarono nello stesso modo.

*Fosfato d'artarina*, ottenuto per doppia decomposizione col fosfato sodico. Precipitato pulverulento, giallo sporco, formato di minutissimi prismi riuniti a gruppi. Pochissimo solubile nell'acqua.

*Iodidrato d'artarina*. — Si ottiene dall'azione del ioduro potassico sul cloridrato. Finissimi cristalli aghiformi, lunghi e flessuosi,

(1) *Annali di Chimica e di Farmacologia*, vol. VIII, Serie IV, pag. 156.

intrecciati in masse che hanno forma di fiocchi di bambagia. Abbastanza bene solubile nell'acqua e nell'alcool a caldo.

*Bromidrato d'artarina.* — Precipitato in sottili fiocchi: al microscopio si scorgono degli aghetti esilissimi in una massa finissimamente punteggiata.

*Molibdato d'artarina.* — Si ottenne come i precedenti e come i seguenti col molibdato ammonico sul cloridrato. Precipitato fino, pulverulento, pesante, giallo, non chiaramente cristallizzato.

*Arseniato d'artarina.* — Ha gli stessi caratteri del fosfato.

*Cromato.* — Precipitato giallo-rossigno di finissimi aghi rigidi, estremamente lunghi, raccolti a ciuffo ed a pennello.

*Ossalato d'artarina.* — Per doppia decomposizione coll'ossalato ammonico in soluzione diluita, precipita lentamente in fondo o sulle pareti sotto forma di cristalli fini aghiformi, raccolti in mazzuconi semisferici che hanno un bellissimo splendore setaceo.

Precipitato direttamente con un eccesso d'acido ossalico è in finissimi aghi, similissimi a quelli del cloridrato.

*Tartrato.* — Similissimo all'ossalato.

*Benzoato.* — Precipitato giallo-pallido sporco, in lamelle, mal cristallizzato.

*Salicilato.* — Precipitato giallo-chiaro fioccoso, non ben cristallizzato.

*Picrato.* — Precipitato di un bellissimo giallo splendente, formato di aghi corti tortuosi, riuniti insieme in masse dendritiche.

Abbiamo riportato i dati delle singole analisi, senza metterli, come si suole, in paragone delle cifre calcolate secondo una formula, e ciò per la ragione che trattandosi di stabilire la composizione di una sostanza nuova, era preferibile il discutere tutti i dati contemporaneamente.

Le analisi di carbonio, di idrogeno e di azoto eseguite sul cloridrato, ci diedero le seguenti cifre:

	I	II	III	Media
C	64,77	64,59	64,86	64,74
H	5,88	5,95	5,72	5,85
N	3,06	3,06	„	3,06

Calcolando da questi risultati una formola, si trova che quella  $C^{21}H^{23}NO^4HCl$  risponde meglio ai risultati dell'analisi.

	calcolato per $C^{21}H^{23}NO^4HCl$	trovato
C	64,69	64,74
H	6,16	5,85
N	3,59	3,06

Il dosaggio del cloro ci diode dei risultati non completamente soddisfacenti; abbiamo già detto però come questo ed il dosaggio dell'acido solforico siano stati eseguiti con un metodo, il quale ci spiega le perdite avute. La formola  $C^{21}H^{23}NO^4$  esige 9,11 % di cloro, e noi abbiamo trovato 8,11 e 8,25 %.

Il calcolo della perdita d'acqua concorda assai bene colla formola da noi data.

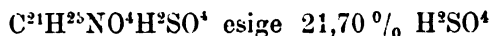
	calcolato	trovato
$C^{21}H^{23}NO^4HCl + 2H^2O$	8,4%	7,51
" + $3H^2O$	12,17	12,10
" + $4H^2O$	15,6	16,10.

Questo sale cristallizza adunque con quattro molecole di acqua, le quali si sviluppano tutte seccandolo sull'acido solforico. Noi abbiamo potuto constatare l'estrema igroscopicità di questa sostanza, tantochè la si doveva sempre pesare in recipienti chiusi.

I valori trovati per il platino concordano benissimo colla formola, al che noi crediamo doversi attribuire una attenzione speciale, visto che questo dosaggio presenta delle garanzie di sicurezza superiori agli altri.

		calcolato	trovato
		I	II
$(C^{21}H^{23}NO^4HCl)^3PtCl^4$	Pt	17,69%	17,66
			17,81

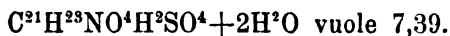
Le determinazioni di acido solforico presentano gli stessi inconvenienti che quelle di cloro. La formola



mentre noi non trovammo che 20,45 e 20,03 %.



Questo sale contiene anch'esso dell'acqua di cristallizzazione e la perdita da noi trovata fu di 7,5 % mentre la formola



Ci sarebbe un mezzo di conciliare i risultati delle analisi colle esigenze del calcolo, ammettendo che il solfato cristallizzasse in realtà con tre molecole d'acqua di cui soltanto due si perdessero sull'acido solforico, portando una perdita del 7,12 %, e una quantità di acido solforico uguale a 20,89 %. Non potemmo verificare la esattezza di questa nostra ipotesi perchè, come si disse, il sale riscaldato verso i 70° dà indizio di alterarsi.

La formola che noi proponiamo per l'Artarina non può ritenersi, come non è, assolutamente dimostrata. I risultati analitici concordano anche abbastanza bene con quelli che si ottengono dalla berberina. Se noi li abbiamo diversamente interpretati si è che ci siamo convinti che il nostro alcaloide, se da un lato presenta delle analogie colla berberina, dall'altro se ne distingue per molte proprietà. Siccome poi l'alcaloide libero è scolorato, così l'ipotesi che si tratti di un idro-derivato acquista magg'or probabilità. Secondo questa formola l'artarina sarebbe una metilidroberberina.

Mentre noi ci riserbiamo di verificare sperimentalmente l'identità della metilidroberberina, derivante dalla berberina, col nostro alcaloide non possiamo a meno di far risaltare alcune analogie che esistono fra il nostro alcaloide e la berberina.

Senza entrare nel campo farmacologico in cui tali analogie si manifestano anche, accenneremo alla esistenza di sali colorati in giallo nei due alcaloidi, alla diminuzione della solubilità di questi sali in presenza di acidi, diminuzione soprattutto marcata nei nitrati dei due alcaloidi, alla formola analoga dei sali stessi e ad un comportamento del nostro alcaloide, il quale rammenta molto il comportarsi della berberina.

La berberina ha la proprietà di formare un *perioduro* precipitandola con una soluzione di jodio in joduro potassico.

Questo perioduro che ha la formola  $C^{20}H^{17}NO^4HJ J^2$  si presenta in aghi sottili, bruni, splendenti, quasi insolubili in acqua calda ed in alcool, pochissimo solubili nell'alcool bollente. Sono questi appunto i caratteri del precipitato da noi ottenuto, trattando in

modo analogo il cloridrato del nostro alcaloide, ed il precipitato così ottenuto ci dimostrò, all'analisi, di contenere 7 % più di I di quanto corrisponda alla formola di un iodidrato semplice.

calcolato	trovato
$C^{21}H^{23}NO^4HI=28,4\%$	35,28

Il metodo da noi adottato per l'analisi non poteva permetterci di trovare l'intera quantità di iodio e non ha dunque che un valore indiziale.

Ulteriori ricerche con nuovo materiale ci permetteranno di decidere la questione; intanto è bene insistere che il precipitato che si ottiene trattando una soluzione acquosa di cloridrato di artarina con ioduro potassico cristallizza in begli aghi gialli completamente diversi dal iododerivato.

Le differenze che passano fra la berberina e l'artarina sono però notevoli; prima fra tutte l'incapacità dell'artarina libera a cristallizzare e il suo colore bianco. Poi la solubilità, il punto di fusione, la cristallizzazione dei sali diversi. Ecco del resto il comportamento del nuovo alcaloide coi principali reattivi in confronto colla berberina.

1.° La soluzione diluita del cloridrato di artarina trattata con acqua di cloro aggiunta a gocce non si modifica punto o al più prende una tinta di un giallo appena più carico. Nelle stesse condizioni la berberina si colora in rosso sangue.

2.° Se si aggiunge ammoniaca alla soluzione del cloridrato del nostro alcaloide, trattata con cloro, il liquido si scolora; colla berberina invece l'aggiunta di  $NH^3$  dà subito una colorazione od un precipitato verde-oliva scuro.

3.° Con  $HNO^3$  dens. 1,40 il nostro alcaloide si colora in rosso bruno e si scioglie senza formare bolle.

4.° Con  $H^2SO^4$  concentrato si scioglie formando un solfato senza alterarsi punto (la berberina invece si colora in giallo verdastro).

5.°  $H^2SO^4 + K^2Cr^2O^7$ , colore violetto che passa subito al bruno, poi nero.

6.°  $H^2SO^4 + KNO^3$  bella colorazione rosso sanguigno intesa (la berberina si colora in rosso bruno).

7.°  $H^2SO^4 +$  traccia  $HNO^3$  dà colorazione rosso bruno.

8.°  $H^2SO^4$  + zucchero come con  $H^2SO^4$  puro.

La soluzione del cloridrato si comporta nel seguente modo coi reattivi:

1.° Joduro doppio Hg e K (Mayer); precip. in fiocchi gialli insolubili in eccesso di reattivo.

2.° Joduro doppio Cd e K (Marmè); precip. in fiocchi gialli che in eccesso di reattivo non si sciolgono.

3.° Acido fosfo-antimonico (Schultze); leggero intorbidamento che scema e scompare affatto in un eccesso.

4.° Joduro doppio Bi e K; fiocchi rossi abbondanti, insolubile in eccesso di reattivo.

Inutile aggiungere che con tutti i reattivi generali degli alcaloidi si ottengono dei precipitati tutti più o meno intensamente colorati in giallo.

---

Accennammo come nella ricristallizzazione del cloridrato di artarina, fatta allo scopo di purificarlo, avessimo ottenuto una porzione che cristallizza assai prima del resto. Questa porzione separata dimostrò essere il cloridrato di una sostanza, che per il suo modo di comportarsi coi reattivi, dimostra di essere un alcaloide.

Questo sale si scioglie difficilissimamente nell'acqua e nell'alcool, cristallizza in aghi di un color giallo pallido che scaldati incominciano ad imbrunire verso 200° e fondono bene a 270° in un liquido bruno. Scomponendolo con ammoniaca si ottiene l'alcaloide libero sotto forma di una polvere bianca, che si ridiscioglie negli acidi, dando sali gialli pallidi.

Abbiamo stabilito con questo alcaloide di cui ottenemmo appena pochi centigrammi alcuni saggi, i quali sembrano indicare che esso può in date circostanze cristallizzare; tuttavia un'affermazione precisa a questo proposito potremo soltanto darla quando ne avremo maggiori quantità a nostra disposizione.

Il terzo alcaloide della corteccia di X. Senegalense o alcaloide rosso non venne più rinvenuto nelle nostre ultime ricerche.

I campioni che conserviamo della prima preparazione ci si mostrano sotto forma di un intreccio di fini aghi di uno splendido color rosso sangue, facilmente solubili nell'acqua e che cogli acidi danno dei sali gialli.

Il cloridrato fonde a 170°, il solfato a 265° e il cloroplatinato a 290° non si fonde ancora.

Tutti questi sali cristallizzano assai bene.

Oltre gli alcaloidi, che formano i più interessanti fra i prodotti ottenuti dallo X. Senegalense, uno di noi segnalò nell'estratto li-  
groinico la presenza di una sostanza cristallizzata che si deprecitava dall'olio grasso verdognolo. Questa sostanza che ottenemmo in una quantità totale di circa 3 grammi, cristallizza assai bene in cristalli bianchi trasparenti, formati di prismi alquanto allargati a guisa di tavole. È insolubile nell'acqua, solubile nell'etere di petrolio, nell'etere solforico, nel cloroformio e nell'alcool concentrato. soprattutto se a caldo. Non ha sapore di sorta nè reazione alla carta di tornasole. Non contiene azoto nè zolfo, fonde a 123° in un liquido chiaro, che per raffreddamento cristallizza benissimo. Il comportamento di questa sostanza coll'acido solforico e col cloroformio c'indusse a credere a tutta prima che si trattasse di una colesterina vegetate; le ulteriori indagini non confermarono questa nostra ipotesi.

La sostanza ricristallizzata parecchie volte dall'alcool e seccata prima sull'acido solforico poi nella stufa non dimostrò contenere acqua di cristallizzazione. All'analisi in tubo chiuso con ossido di rame e facendo poi passare corrente di ossigeno ci diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,3164 sostanza diedero gr. 0,7884 CO<sup>2</sup> e gr. 0,1648 H<sup>2</sup>O  
 II. „ 0,3120 „ „ „ 0,7658 „ e „ 1558 „  
 e calcolando per cento:

I	II
C = 67.95	66.93
H = 5.71	5.54

Da queste cifre non si può dedurre con sicurezza una formola:

Un composto C<sup>10</sup>H<sup>10</sup>O<sup>3</sup> ed un altro C<sup>11</sup>H<sup>14</sup>O<sup>4</sup> corrisponderebbero abbastanza bene alle analisi, come risulta dalla seguente tabella.

calcolato per	calcolato per	trovato
C <sup>10</sup> H <sup>10</sup> O <sup>3</sup>	C <sup>11</sup> H <sup>14</sup> O <sup>4</sup>	I <sup>a</sup> II <sup>a</sup>
C = 67.41 %	C = 68.29	66.93 — 67.95
H = 5.61 „	H = 5.69	5.54 — 5.72

Il composto  $C^{10}H^{10}O^3$  corrisponde alla cubebina. Le analisi di Capitaine o Soubeiran (1) fatte sulla cubebina estratta dal residuo dell'olio etereo di cubebe ci danno delle cifre assai simili alle nostre.

C = 67.04	66.77	66.96
H = 5.80	5.48	5.64

La stessa sostanza venne anche analizzata dal Weidel (2) il quale ottenne :

C =	67.13	67.28
H =	5.83	5.80

cifre senza dubbio migliori delle nostre.

Le somiglianze fra il prodotto da noi ottenuto e la cubebina sono notevoli. La cubebina fonde a  $125^\circ$ , non contiene acqua di cristallizzazione, coi solventi si comporta come il nostro prodotto;  $H^2SO^4$  concentrato la colora in rosso-scuro come succede per la nostra sostanza. Come è noto la cubebina fusa con potassa fornisce dell'acido acetico e acido protocatechico. Abbiamo eseguito la stessa reazione colla nostra sostanza procedendo esattamente come il Weidel, ma senza alcun risultato.

Acidificando con  $H^2SO^4$  la massa fredda e sciolta in acqua e sottoponendo a distillazione l'estratto etereo di questo liquido previa aggiunta d'acqua, non ottenemmo acido acetico nel distillato, nè potemmo constatare l'acido protocatechico nel residuo, neppure ricorrendo alla reazione sensibile con  $Fe^2Cl^6$ . Giova però notare che noi operammo con quantità assai piccola di sostanza.

Un composto  $C^{14}H^{14}O^4$  è quello isolato dal Witte dalla corteccia dello X. *Fraxineum* Willd. e da lui chiamato Xantoxiloina. Le analogie col nostro composto sono minori che colla cubebina.

La Xantoxiloina fonde a  $131^\circ$ , si sublima e venne anzi ottenuta colla distillazione mediante il vapore acqueo soprariscaldato. Trattata con  $H^2SO^4$  conc., si colora in giallo-rosso, rosso, e più tardi bruno; si scioglie completamente e l'acqua ne precipita una sostanza bianca fioccosa; con  $H^2SO^4$  e pochissimo  $K^2Cr^2O$ ,

(1) *Ann. XXXI*, pag 190, 1839.

(2) *Wiener Berichte*, 74, II, 377.

si colora tosto in azzurro-scuro, che passa poi al viola, reazione similissima a quella della stricnina; mescolata intimamente collo zucchero, poi trattata coll'acido solforico concentrato, si scioglie con un color giallo-verde che non tarda a diventare bruno; nell'ammoniaca è insolubile a freddo, a caldo acquista una tinta rosea; la potassa acquosa la colora tosto in giallo intenso, la scioglie a caldo in un liquido, da cui cogli acidi si ottiene un precipitato.

Nessuna di queste reazioni è data dalla nostra sostanza.

Coll' $\text{H}^2\text{SO}^4$  concentrato solo o in presenza di zucchero, si colora tosto in rosso-vinoso e si scioglie in una massa bruna. Il bromato determina un cambiamento di colore, dal rosso primitivo al violetto scuro; l'ammoniaca e la potassa non colorano nè sciolgono la sostanza, nè a freddo, nè a caldo.

Col bromo si ottiene una massa resinosa, la quale cede all'acqua acido bromidrico in quantità; da questa massa non riuscimmo finora ad ottenere cristalli.

Con un miscuglio di 4 vol.  $\text{H}^2\text{SO}^4$  concentrato e 1 vol.  $\text{H}^2\text{O}$  a freddo, i cristalli dapprima si colorano in rosso mattone, poi si sciolgono alquanto; scaldando leggermente il liquido diventa di un bel violetto, e i cristalli in parte si carbonizzano.

Aggiungendo  $\text{H}^2\text{SO}^4$  alla soluzione cloroformica della sostanza, si forma al limite di separazione dell'acido e della soluzione cloroformica una colorazione rosso-porporina intensa, che si diffonde nell' $\text{H}^2\text{SO}^4$ , lasciando scolorito il cloroformio. La soluzione solforica rosso intensa, quasi nera, non ha fluorescenza di sorta.

Facciamo notare che oltre alla Xantoxiloina del Witte, ed al composto da noi isolato si ottenne dallo Schlagdenhauffen ed Heckel un composto  $\text{C}^{16}\text{H}^{24}\text{O}$ , che fonde a  $285^\circ$ , anch'esso neutrale; che Jallo X. Piperitum Stenhouse ottenne la Xantoxilina  $\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{O}^8$ , e che il Lloyd ottenne esso pure un corpo non analizzato, che sembra analogo ai nostri, e che infine G. Havens Colton trovò nello X. Carolinianum una sostanza che egli definisce per una resina cristallizzabile. Tutti questi corpi hanno probabilmente una stretta parentela fra di loro.

Accenneremo ad un ultimo prodotto, che nelle nostre indagini ci rimase in mano in piccolissima quantità anch'esso, senza che

possiamo precisare in quali circostanze si sia ottenuto. Sono dei bei cristalli aghiformi, giallo-pallidi, capaci di cristallizzare assai bene per lenta evaporazione della soluzione alcoolica, insolubili in acqua, pochissimo nell'alcool freddo e lentamente in quello caldo. Contengono azoto, ma non reagiscono colle carte di tornasole, nè coi reattivi degli alcaloidi, nè danno sali trattandoli cogli acidi. Fatti bollire qualche tempo nell'acido solforico diluito, non danno reazione di zucchero: fondono a 170° in un liquido chiaro, che ricristallizza.

Abbiamo fatto di questa sostanza una determinazione di C e H: speriamo di raccoglierne ancora abbastanza per completarne lo studio.

Nell'acido solforico concentrato la sostanza si scioglie, perdendo il suo colore; per l'aggiunta di  $K^2Cr^2O^7$  la reazione non cambia; nell' $HNO^3$  (dens. 1,18) i cristalli si sciolgono lentamente, colorandosi non uniformemente in verde pallido. Col percloruro di ferro la soluzione alcoolica si colora in un bellissimo verde erba intenso; se si trattano i cristalli asciutti col percloruro, non si ottiene la colorazione; aggiungendo alcool, la reazione non avviene se non quando un po' della sostanza incomincia a sciogliersi.

---

Riassumendo i risultati ottenuti dai vari Autori e da noi nelle ricerche su vari Xantoxilon e sulle specie affini, si trova che si isolarono:

1.° un olio fisso incristalizzabile a cui sembra doversi il piccante particolare di alcune cortecce;

2.° diversi composti ternarii, fra cui la Xantoxiloina di Witte, la sostanza di Heckel e Schlagdenhauffen, la Xantoxiloina di Stenhouse e le sostanze non analizzate del Lloyd e del Hawens Colton e di Parodi;

3.° un carburo di idrogeno Xantoxilene  $C^{10}H^{16}$ ;

4.° Diversi alcaloidi, fra i quali la Xantopicrite di Chevallier e Pelletan che il Perry dimostrò essere identica alla Berberina. La Xantoxilina di Stapples su cui non si hanno altri dati. Un altro alcaloide intravisto dall'Heckel e Schlagdenhauffen, che ne esperimentarono l'azione fisiologica paralizzante sul sistema nervoso delle rane.

Questo alcaloide di cui non si hanno analisi è dichiarato dagli Autori come diverso da quello di Pelletan e Chevalier.

Ripetendo le reazioni che sono descritte nella memoria dei due Autori francesi noi costatammo che esso non ha nulla a fare col nostro. Infatti, l'alcaloide di H. e S. si scioglie nell' $H^2SO^4$  con una tinta azzurra, l'acido nitrico lo colora in rosso vivo, l'acido solforico concentrato in presenza di  $K^2Cr^2O^7$  dà una colorazione violetta ed una soluzione alcoolica di bromo una colorazione azzurro-oscuro che persiste a lungo.

Nessuna di queste reazioni è data dal nostro alcaloide.

I nostri tre alcaloidi fra, i quali ben caratterizzata l'Artarina, completano la serie.

---

### Sull'acido lapacico ed i suoi derivati;

di E. PATERNÒ.

---

Nell'ultimo numero dell'*American Chemical Journal* (vol. XI, n. 4, aprile 1889, p. 267), che mi è pervenuto jeri, ho letto una importante nota di W. H. Greene ed S. C. Hooker nella quale è provato che la materia colorante del legno di Bethabarra è identica, all'acido lapacico. Gli autori terminano la loro nota proponendosi di studiare il lapacone, e soggiungono che alcune reazioni da essi trovate fanno sospettare che tale composto non abbia la costituzione da me assegnatagli provvisoriamente nel 1882 (1).

Ora io debbo attirare l'attenzione dei due cennati chimici sul fatto che nella mia memoria dopo avere detto (p. 387) che la costituzione del lapacone costituiva forse il punto più arduo e più importante, ho terminato (p. 390) dicendo che tutte le mie considerazioni avevano un valore molto limitato e mi ci ero fermato un momento al solo scopo di mostrare l'importanza e la portata dell'argomento che mi proponevo di studiare.

È bensì vero che dal 1882 non ho più nulla pubblicato sull'acido lapacico, sia perchè distratto da altre occupazioni, sia per le difficoltà di procurarmi nuova materia prima, sia anche perchè a me non piace pubblicare le cose a spizzico, tanto più quando mi era

(1) Gazzetta Chimica, t. II, p. 337.



riservato il diritto di continuare le ricerche. Però ch'io non abbia mai abbandonato l'argomento lo mostra il fatto che nelle ricerche sulla legge di Raoult, pubblicate insieme a Nasini nel 1886 (2) provavo che il lapacone non è un polimero dell'acido lapacico, come avevo prima supposto, ma che invece corrisponde anch'esso alla formola semplice  $C_{15}H_{14}O_3$  e dicevo (p. 271) che mentre i polimeri dei chinoni finora studiati sono delle sostanze brune, poco solubili ed a punto di fusione molto più elevato dei corrispondenti chinoni, fra l'acido lapacico ed il lapacone nei caratteri esteriori non si osserva questo grande distacco. Da quel tempo come ho del resto annunziato pochi mesi addietro (1) ho continuato con maggiore alacrità queste ricerche, e avvalendomi del metodo di Raoult, ho provato che anche il derivato acetilico dell'acido lapacico, fus. a  $131-132^\circ$ , per il quale avevo ammesso una formola complessa, corrisponde piuttosto a quella di un derivato biacetilico dell'acido lapacico o del lapacone o più probabilmente di altro isomero di queste sostanze; ed in una serie di ricerche che possono dirsi compiute ed in gran parte fatte insieme al signor G. Minunni, ho interamente ripreso lo studio di quei derivati dell'acido lapacico intorno alla cui costituzione avevo dei dubbj e particolarmente del lapacone, del derivato biacetilico e della magnifica sostanza cristallizzata in laminette splendenti di color rosso di bronzo. Dell'acido lapacico e del lapacone abbiamo studiato i composti osimici ed idrazinici, del derivato biacetilico abbiamo ottenuto il chinone corrispondente, abbiamo preparato e studiato il derivato triacetilico corrispondente al derivato di riduzione dell'acido lapacico, è stato preparato il composto dell'acido lapacico col tiofene e così via discorrendo, abbiamo raccolto insomma un numero considerevole di fatti che chiariscono completamente la costituzione del lapacone e di molti altri derivati dell'acido lapacico.

Io sono sicuro che i signori Greene e Hooker, dietro quanto ho esposto, vorranno darci il tempo di pubblicare il nostro lavoro, desistendo, almeno fino alla pubblicazione delle nostre ricerche, dall'occuparsi ulteriormente dei derivati dell'acido lapacico.

Palermo 27 maggio 1889.

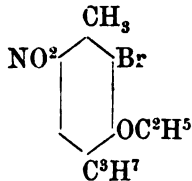
(1) Gazz. Chim. t. XIX, p. 3.

(2) Gazz. Chim. t. XVI, p. 262.

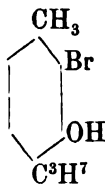
Sull' amido-bromotimolato di etile  
ed ortobromotimolato di etile.

Nota di G. MAZZARA ed E. VIGHI.

Nell'intendimento di passare dal nitrobromotimolato di etile

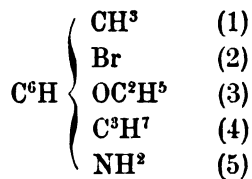


del quale sarà da uno di noi dato conto nel prossimo fascicolo della Gazzetta Chimica, all'ortobromotimol,



che ci occuperà tra breve, abbiamo preparati i seguenti composti che fanno oggetto della presente nota.

*Amidobromotimolato di etile.*



Gm. 10 di nitrobromotimolato di etile sono stati addizionati di acido cloridrico concentrato e stagno in granuli, affondendo nell'acido però quest'ultimo in diverse volte. La reazione, che si è iniziata anche a freddo, si è mantenuta, favorendola con leggero riscaldamento, per circa un'ora, dopo di che la sostanza, che si era modificata notevolmente fondendosi dapprima e poscia rappigliandosi in grumi, è stata trattata, a caldo, con soluzione di carbonato di soda in eccesso, allo scopo di decomporre il cloridrato

dell'amido composto formatosi. È venuta così separandosi una sostanza liquidala quale, asportata con etere, è rimasta, convenientemente granato, sotto l'aspetto di un olio molto denso, di colore rosso asciugata, difficilmente volatile al vapor d'acqua. All'analisi ha dato i seguenti risultati :

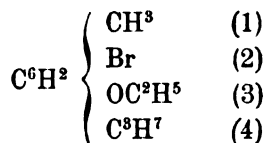
Gm. 0.5778 di sostanza impiegata, diedero gm. 0.3871 di Br Ag, risultati che in rapporto centesimale si esprimono :

calcolato	trovato
29.41	28.50

*Cloridrato di amidobromotimolato di etile.*

Questo composto preparato come è detto sopra, cristallizzato dall'alcool acidificato con gocce di acido cloridrico, si è ottenuto in piccoli prismi, incolori, trasparenti, fus. 200-201°.

*Ortobromotimolato di etile.*



A gm. 5 di amidobromotimolato di etile sono stati aggiunti gm. 50 circa di alcool saturo di nitrito di etile, e la miscela si è sottoposta a leggero riscaldamento di bagnomaria fino a che la reazione prodottasi è venuta gradatamente cessando. A questo punto, espulso l'alcool per evaporazione si è distillato il prodotto in una corrente di vapor d'acqua colla quale è passato un olio giallognolo, fluido, di odore grato, che, lavato dapprima con una soluzione di idrato potassico, e provato poi se conteneva azoto, ha risposto negativamente. All'analisi ha fornito i seguenti dati :

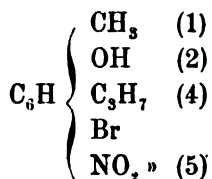
Gm. 0.2145 di sostanza impiegata diedero gm. 0.1586 di BrAg, vale a dire in rapporto centesimale :

calcolato	trovato
31. 12	31.45

Sulla costituzione dei derivati del carvacrol,  
del timochinone e del timol.

3<sup>a</sup> MEMORIA  
di G. MAZZARA.

*Bromonitrosocarvacrol.*



Questo composto si prepara sciogliendo gr. 10 di nitrosocarvacrol in gr. 100 di acido acetico glaciale, e facendo sgocciolare sulla soluzione, raffreddata con acqua ghiacciata per impedire il riscaldamento prodotto nella reazione, gr. 8.20 di bromo sciolti in gr. 40 di acido acetico glaciale. La soluzione assume una tinta rossa. Si lascia a sè il tutto per qualche tempo alla temperatura ordinaria, indi si versa in una gran quantità d'acqua, ed il precipitato giallo voluminoso, che si forma, ben lavato, si scioglie nell'ammoniaca diluita per liberarlo da un po' di resina formatasi. Si filtra e la soluzione si precipita con acido solforico diluito. Il precipitato così ottenuto, lavato ed asciugato fra carta bibula, si cristallizza un paio di volte dall'alcool diluito.

Questo prodotto all'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,4586 di sostanza diedero gr. 0,241 di bromuro d'argento, vale a dire in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato
Br	30,20	31,01

Il bromonitrosocarvacrol si presenta in belle tavolette rombiche trasparenti, giallo-cedrine, solubili nell'etere e nel benzol.

Fonde alla temperatura di 166-168°.

*Riduzione del bromonitrosocarvacrol.*

Si riscaldano gr. 10 di bromonitrosoderivato con gr. 60 di acido cloridrico fumante, e si aggiungono a riprese gr. 10 di stagno.

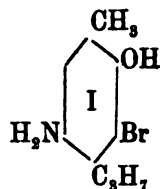
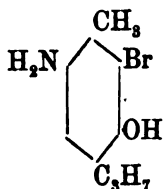
Il cloridrato di bromoamidocarvacrol prodottosi, essendo solubile nell'acqua non acida, si è senz'altro decomposto con carbonato di soda in soluzione, e si è separata la base, raccoltasi allo stato oleoso al fondo del matraccio, con etere di petrolio, che per evaporazione ha lasciato l'amido-composto ancora oleoso, di colore rosso-giallognolo, il quale dopo alcuni giorni si è solidificato assumendo colorazione violacea.

Fonde a 60-61° rammollendosi a 53°.

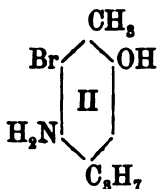
*Ossidazione del bromoamidocarvacrol.*

Il cloridrato di bromoamidocarvacrol, trattato con cloruro ferrico venne distillato in una corrente di vapor d'acqua. Passò alla distillazione una sostanza solida, di color giallo d'oro, che venne riconosciuta essere identica al bromotimoquinone pel suo punto di fusione 48°, e perchè coll'anidride solforosa si trasformò dapprima in un liquido rosso, che dopo un certo tempo si rapprese in cristalli bianchi misti a cristalli rossi fusibili da 37 a 53°.

Questo bromoamidocarvacrol, corrispondente al bromonitrosocarvacrol, avendo il gruppo  $\text{NH}_2$  o  $\text{NO}$  al posto para perchè produce bromotimoquinone, non può corrispondere che a due formole costituzionali: ad una, analoga a quella del bromoamidotimol (I) cioè a dire con l'atomo di bromo al posto orto rispetto all'ossidrilico: (1).

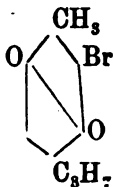


e all'altra col bromo al posto meta: (II).

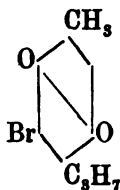


(1) Gazz. Chimica. t XII, p. 160.

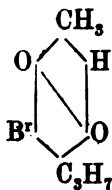
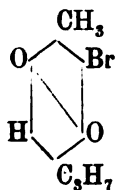
Dando al bromoamidocarvacrol quest'ultima formola, allora, per l'identità del bromotimochinone, che proviene da questo bromoamidocarvacrol, con quello derivante dal bromoamidotimol, si viene a confermare che il bromotimochinone ha il bromo al posto orto rispetto al metile, come è stato da me precedentemente dimostrato



e non al posto orto rispetto al propile, come crede Schnitter, che gli dà la formola (1):



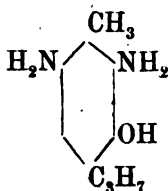
Se invece al bromoamidocarvacrol si attribuisce la formola (I), allora si avrebbe sempre lo stesso bromotimochinone, sia che il bromo vada al posto orto o al posto meta rispetto al metile; vale a dire l'identità dei bromotimochinone con queste due formole diverse



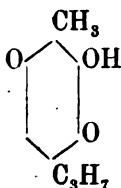
Analoghe considerazioni si possono fare se si deve stare all'identità degli ossitimochinoni, che è stata dimostrata dal Carstanjen (1), sia partendo dal diamidotimol, sia partendo dal diamidocarvacrol.

(1) J. p. Chemie [2] 15, 899.

È stato da me dato al diamidotimol la formola :

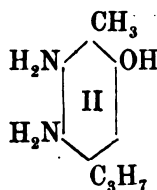
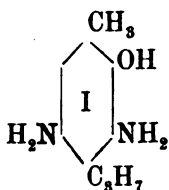


Questo amidoderivato scaldato con cloruro ferrico dà ossitimo-  
chinone, il quale ha perciò la formola di struttura :

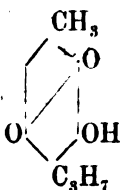


La formazione di quest'ultimo derivato dal diamidotimol ci viene  
a dimostrare che il gruppo ossidrilico insieme ad un gruppo amidico  
si trasforma in gruppo chinonico, mentre l'altro gruppo amidico dà  
il gruppo ossidrilico.

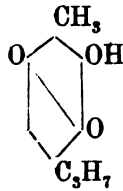
Ora identiche trasformazioni dobbiamo supporre che avvengano  
nella formazione dell'ossitimoquinone dal diamidocarvacrol; il quale  
ultimo non può corrispondere che alle due formole :



La seconda di queste ci farebbe a prima vista spiegare l'iden-  
tità dell'ossitimoquinone con quello proveniente dal diamidotimol,  
mentre la prima ci porterebbe ad un ossitimoquinone



che sarebbe identico a



Ora essendo stato dimostrato che il bromonitrotimol e il bromonitrocarvacrol come pure il dinitrotimol e il dinitrocarvacrol danno rispettivamente lo stesso bromotimochinone e lo stesso ossitimochinone, siamo portati ad accettare per i sopradetti derivati del carvacrol delle formole diverse dai corrispondenti derivati del timol, cioè a dire le formole II, quelli aventi il Br o il gruppo  $\text{NH}_2$  o NO vicino al metile; in caso contrario, con formole analoghe, dovremmo ammettere l'identità degli atomi di idrogeno nel timochinone, e per conseguenza l'esistenza di un solo prodotto monosostituito di esso, essendo indifferente sostituire con Br, con Cl o con OH l'idrogeno vicino al propile o quello vicino al metile.

Evidentemente questa identità dei due atomi d'idrogeno nel timochinone non potrebbe spiegarsi coll'esagono o col prisma, dove in nessun modo si possono immaginare quattro punti simmetrici ad un quinto, senza uguagliare fra loro gli orto coi meta; ma bensì coll'ottaedro regolare in cui si trovano tre assi di simmetria e si hanno quattro punti simmetrici rispettivamente ad un quinto e per conseguenza l'identità del quinto col sesto trovantesi sullo stesso asse.

Avremmo perciò nel timochinone i due atomi di idrogeno e i due atomi di ossigeno in coppia para, e perciò in coppia para anche i due gruppi  $\text{CH}_3$  e  $\text{C}_3\text{H}_7$ .

Io sono attualmente occupato nello studio dei derivati del carvacrol e del cimene e se ora non ne pubblico più estesamente i risultati, si è per le gravi difficoltà che ho incontrato nella purificazione di essi derivati.

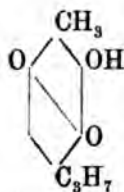
Spero quanto prima risolvere questo arduo argomento la cui soluzione tanto si riflette sulla costituzione dei derivati della serie aromatica.

---

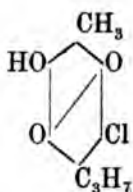
Da quanto è stato detto in questa e nella precedente comunica-



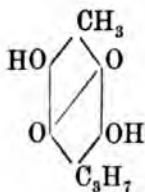
zione, dando all'ossitimochinone la formola



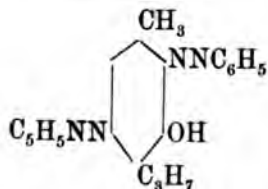
si può stabilire pel cloroossitimochinone, che si ottiene riducendo dapprima e poi ossidando il dinitroclorocimene, la formola



e pel diossitimochinone da esso derivante, quella

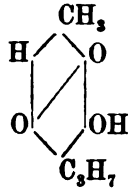


In una nota, sulla costituzione del fenilazotimol e del fenildisazotimol, pubblicata in questa Gazz. Chim. t. XV, p 228, davo al fenildisazotimol la formola

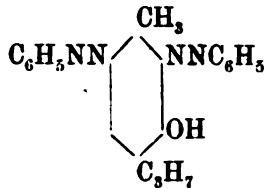


perchè produceva ossitimochinone, pel quale si stabiliva, secondo

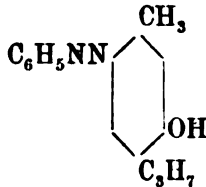
le ricerche di Carstanjen e Liebermann, la formola



Ora per le mie esperienze risultando quest'ultima erronea, il fenilazotimol non può avere che la formola



restando pel fenilazotimol quella:



che dà, come si è dimostrato, timochinone.

Istituto di Chimica Generale, Università di Parma. — Maggio 1889.

---

**Studi sui diossitobenzoli;  
di G. TASSINARI.**

(NOTA III.)

---

A completare lo studio chimico della reazione fra cloruro di solfo e fenoli, era mestieri determinare la struttura dei diossitobenzoli e dei loro ossisolfoni.

Quantunque, ad onta dei numerosi tentativi in varie direzioni, io non abbia potuto trovare una reazione piana per la quale, o per sintesi si produca uno dei corpi mentovati, o per analisi si arrivi da uno di essi a derivati di struttura cognita, ed il problema che mi era proposto non sia ancora risolto, mi permetterò tuttavia di esporre alcune considerazioni e di riferire sulle esperienze fatte.

Fino a prova contraria ritengo che i diossitiobenzoli ottenuti, ed i loro omologhi, siano simmetrici; infatti non si vede a priori ragione alcuna perchè le cause che determinano l'entrata dello solfo in un dato luogo dell'anello benzolico, non abbiano a valere anche per l'altro: tanto più che non fu mai osservata la formazione contemporanea di più isomeri.

È da notarsi che la reazione è molto più violenta ed accompagnata da maggior sviluppo di calore, quando reagiscono dei fenoli che hanno libero il posto para ( $\text{OH}=\text{1}$ ) e come anche il prodotto ottenuto in questo caso, abbia il punto di fusione più elevato dei suoi isomeri: il che starebbe ad indicare che di preferenza si formi il diparaderivato. E se, come spero, potrò in seguito dare la dimostrazione di ciò, verrà ad essere confermata l'analogia che rilevo fin d'ora fra la reazione studiata in queste Note, e molte altre: per es. trasformazione di idrazobenzol in benzidina, di metilanilina in paratoluidina (A. W. Hofmann, Berl. Ber. V, 720), di solfato fenilpotassico in parafenolsolfonato potassico (F. Baumann, Berl. Ber. XI, 1909), di metilfenilnitrosamina in para nitroso-metilanilina (O. Fischer, Berl. Ber. XIX, 2991) ecc. In tutti questi casi, un monosostituito della serie aromatica, in cui il sostituito è un gruppo complesso di atomi, trovandosi in condizioni opportune, per sdoppiamento di esso gruppo, si trasforma in un bisostituito della serie para.

*Sul diossitiobenzolo p. f. 130°.*

Già nelle esperienze precedenti (1) mi ero accorto che il rendimento della reazione fra bicloruro di solfo e fenol è molto cattivo: nol ripetere ora le dette esperienze mi sono accorto, che rimane sempre senza

(1) Gazz. Chim. 17, pag. 83.

reagire una parte del bromofenol e del cloruro di solfo come se si stabilisse fra essi una specie di equilibrio, e non ho trovato le condizioni per ottenere una reazione completa.

Colla piccola quantità di prodotto ottenuto ho preparato l'acetilderivato p. f. 86-87° (1), e da questo, per ossidazione col solito metodo, l'acetilossisolfone, sostanza che ho avuto in cristallini incolori poco solubili nell'alcool a freddo, insolubili nell'acqua, i quali cominciano a rammollirsi circa a 160, ma non fondono che a 186-187° in un liquido incolore. Questo composto, cristallizzato dall'acido acetico, presenta gli stessi fenomeni. Avendone solo pochi grammi, ho creduto di non studiarlo ulteriormente, ma di trasformarlo nell'ossisolfone. Per togliere gli acetili, l'ho sciolto in potassa alcoolica, evitandone un eccesso, che resinifica il prodotto, ed acidificando la soluzione, sono arrivato al nuovo ossisolfone isomero con quello di Anneheim, ma di struttura sicuramente diversa. Per le considerazioni sovra esposte esso non può essere che un dimeta, od un diortoderivato. Questo corpo è bianco, cristallino, solubile in alcole, poco nell'acqua e nell'acido acetico. Fonde a 186-187°.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{10}O_4S$
C	57,47	57,60
H	4,35	4,00
S	12,67	12,80

È notevole la coincidenza del punto di fusione di questo composto col suo acetilderivato. Ciò può spiegarsi ammettendo che quest'ultimo a temperatura elevata perda gli acetili, e difatti l'acetilderivato scaldato fino a 187° si scioglie facilmente nell'idrato potassico, il che non succede quando non ha subito tale trattamento. Questo fatto ha riscontro nell'altro osservato per la paradimetilossisolfobenzide che fonde come il suo derivato acetilico. Se questo fatto trattandosi di corpi che differiscono poco nella funzione chimica e nella composizione potesse essere indizio di simile struttura avrebbe importanza, e spero di potermene valere in seguito.

(1) I punti di fusione sotto 200° sono presi nell'apparecchio di Roth, gli altri in palloncino con acido solforico, quindi per questi ultimi è maggiore l'errore in meno.

Fra gli altri modi con cui ho tentato di determinare il luogo chimico nel diossitio benzolo p. f. 150°, vi è stato anche quello di attaccarne la ossisolfobenzide.

È noto infatti che la stabilità degli acidi solfonici diminuisce coll'entrare di gruppi negativi, e sembra dover essere altrettanto per gli ossisolfoni.

Con questo intento nitrai della ossisolfobenzide (di Anaheim) per preparare della binitro, e della tetranitro, ma mi accorsi che nelle acque madri si conteneva dell'acido picrico, che identificali col suo punto di fusione ecc., e di più che se ne formava anche dai nitroderivati della ossisolfobenzide, bellendoli con acido nitrico.

Si forma anche un nitrofenolo, che non ho potuto studiare finora, dalla nuova ossisolfobenzide: spero in seguito di poter tornare su queste esperienze.

*Sull' ortodimetildiossitiobenzolo.*

L'acetilderivato di questo corpo, ottenuto con anidride acetica ed acetato sodico, si separa liquido dalla sua soluzione, quando la si diluisce con acqua, ma poi si solidifica e si può averlo cristallizzato dall'alcool. Fonde a 44°.

Ossidato in soluzione acetica con permanganato potassico, dà un prodotto incolore, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole caldo, poco a freddo, che fonde a 132-133°. Contiene S % 8,95 mentre la diacetildimetilossisolfobenzide richiede S % 8,83. Scacciando gli acetili con potassa alcoolica, evaporando l'alcole, ed acidificando la soluzione acquosa, si precipita una polvere gialla, che può aver-si incolore cristallizzandola dall'acido acetico.

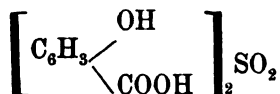
Fonde a 263° con decomposizione.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{14}O_4S$
C	60,58	60,43
H	5,33	5,03
S	11,57	11,51

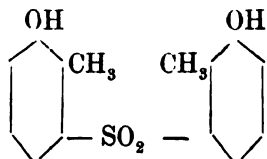
La o. dimetilossisolfobenzide si scioglie oltre che negli idrati anche nei carbonati alcalini, e la soluzione è poi precipitata dal  $CO_2$ . Una soluzione concentrata di questa sostanza nel carbonato potassico depone un sale cristallino.

Ho tentato di trasformare in carbossili i metili di questo ossisolfone, e di ottenere un acido solfosalicilico

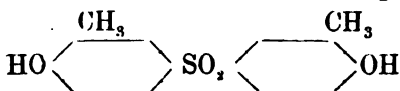


sia trattandolo con un permanganato in soluzione alcalina. sia trattandone con permanganato l'acetilderivato in soluzione acetica, ma in entrambi i casi parte del prodotto si ossida completamente, parte rimane inalterato.

Questo risultato mentre mi ha tolto il mezzo di aver qualche lume sulla sua struttura, perchè eliminati i carbossili ottenevo un ossisolfone paragonabile coi due conosciuti, non ha più interesse dopo che la regola di Remsen, sulla protezione esercitata su di un metile vicino da un gruppo  $\text{SO}_2$  (Berl. Ber. X, 1039; XI, 226) è stata contraddetta da E. Fahlberg (Berl. Ber. XX, 2928). L'applicazione di questa regola del resto mi avrebbe portato a sciegliere la formula :



fra le quattro possibili simmetriche, risultato che non coincide colle mie vedute, per le quali mi sembra invece da preferire l'altra :



*Sul paradimetildiossitiobenzolo.*

In un modo del tutto simile a quello precedentemente descritto, ottenni il diacetilparadimetildiossitiobenzolo p. f. 83-84°, S % 9,80 trovato, S % 9,69 calcolato. Da questo, per ossidazione ebbi la diacetilparadimetilossisolfobenzide p. f. 206-208°, S % 8,89 trovato, S % 8,83 calcolato: polvere leggera poco solubile nell'alcole anche a caldo. Questo acetilderivato è lentamente decomposto già dalla potassa acquosa, ma mescolato con potassa alcoolica si scioglie con lieve riscaldamento. La soluzione alcalina, acidificata, precipita una polvere mediocrementemente solubile nell'alcool, e nell'acido acetico, dai quali si ha cristallizzata.

Fonde costantemente a 209°, fatto notevole per la coincidenza col punto di fusione del suo acetilderivato, e da spiegarsi come già è stato detto sopra.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{11}O_4S$
C	60,83	60,43
H	5,20	5,03
S	11,40	11,51

Essa si scioglie come la isomera, ottenuta dall'ortocresol in soluzioni concentrate di carbonati alcalini (nel carbonato sodico e-  
sente di bicarbonato) ed è precipitata da  $CO_2$ .

Anche questo ossisolfone presenta, come l'isomero, difficoltà contro l'ossidazione con permanganato, tanto in soluzione acida, che, alcalina.

La mancanza di materiale, tanto in questo che nell'altro caso, mi ha impedito di tentare l'ossidazione con altri mezzi.

*Sul diossitiobenzol dal timol.*

L'acetilderivato di questo prodotto si ha in cristalletti abbastanza bene sviluppati ed incolori, che fondono a 95-96°. Ossidati col solito metodo danno una massa che cristallizza dall'alcool in grossi cristalli che fondono a 107-108°.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{21}H_{30}O_6S$
C	64,81	64,57
H	6,97	6,72
S	7,10	7,17

Questo acetilderivato decomposto con potassa alcoolica e ricristallizzato, è in cristallini bianchissimi, che fondono a 213-214° e sono solubili negli idrati e carbonati alcalina come gli omologhi inferiori. S% 9,49 trovato, S% 9,75 calcolato. Questo ossisolfone è probabilmente identico od isomero di quello di cui il prof. Pater-  
ternò, già da molti anni (Gazzetta Chimica 1875, vol. V, pag. 13) ottenne un etere metilico, assieme a due acidi solfonici del timol.

*Sulla diossitionaftalina.*

L'acetilderivato della diossitionaftalina si ottiene cristallizzato dall'alcole in cristalletti splendenti, ed alterabili all'aria. Fonde a 200°, è assai poco solubile nell'acido acetico anche a caldo, e non si può tenervelo sciolto senza che si alteri. Non potendo sacrificare forti quantità di acido acetico glaciale, non ho potuto ottenere il relativo ossisolfone.

A proposito della diossitionaftalina mi permetterò una osservazione sopra una Nota del sig. Lange uscita da poco (Berl. Ber XXI, 260).

In essa l'autore riferisce di aver solforato il  $\beta$  naftol, bollendolo in soluzione alcalina con solfo, e di avere ottenuto due prodotti l'uno che si separa spontaneamente dalla soluzione alcalina, e che fonde a 210°, e l'altro p. f. 168-170° che può aversi acidificandola con un acido dopo tolto il primo. Ed in seguito aggiunge che al primo (p. f. 210°) conviene la formola  $(C_{10}H_6OH)_2S_2$ , mentre al secondo (p. f. 168-170°) non può decidersi colle analisi, se convenga la formola  $C_{10}H_6 \begin{matrix} /OH \\ \backslash SH \end{matrix}$  e sia un prodotto di riduzione del primo, o se gli convenga pure la formola  $(C_{10}H_6OH)_2S_2$  e sia un isomero del primo.

Non entrando nella questione se dopo gli studî di Haitinger (Journal of the Chem. Society 1883, n. CCLII, pag. 988) possa cader dubbio sulla natura di questi composti, ed essendovi dubbio, esso non possa togliersi sperimentalmente: non sò spiegarmi l'affermazione, cho si legge nella detta Nota, che cioè siano identici i due corpi, l'uno preparato dal sig. Lange e della formola  $(C_{10}H_6OH)_2S_2$  e l'altro (cioè la diossitionaftalina) preparato dalla ditta Dahl e C. e da me, corpo della formola  $(C_{10}H_6OH)_2S$ .

Laboratorio chimico del R<sup>o</sup> Istituto Tecnico, Mantova.

---



## I. DERIVATI NITRICI.

In una nota precedente (2) ho dimostrato che per l'azione dell'acido nitrico sull'etere metilico dell'acido  $\alpha$ -carbopirrolico si ottengono dei composti nitrici senza che si elimini il gruppo carbossimetilico, ed ho dato la descrizione di un acido nitrocarbopirrolico il di cui etere metilico è insolubile nei carbonati alcalini. Questo acido nitrocarbopirrolico non è identico a quello preparato da Ciamician e Danesi dalla pirocolla (3).

Nello stesso lavoro ho accennato inoltre alla presenza di altre sostanze contenute nella parte del prodotto che non viene estratta dall'etere dalla soluzione nel carbonato sodico.

Siccome la teoria prevede l'esistenza di tre isomeri dei composti bisostituiti del pirrolo, eravi la probabilità di rinvenire fra i prodotti solubili nei carbonati alcalini il terzo derivato nitrico dell'acido carbopirrolico. Le mie speranze non furono vane come si vedrà da quanto sto per esporre.

Per isolare l'etere metilico dell'acido nitrocarbopirrolico, da me già descritto, si tratta il prodotto dell'azione dell'acido nitrico sull'etere metilico dell'acido  $\alpha$ -carbopirrolico con un eccesso di carbonato sodico e si esaurisce con etere il liquido alcalino. Quest'ultimo contiene l'etere metilico di un nuovo acido nitrocarbopirrolico che ho potuto separare nel modo seguente.

La soluzione alcalina viene acidificata con acido solforico diluito ed agitata ripetutamente con etere. Per svaporamento dell'estratto eterico si ottiene una massa cristallina, che viene fatta cristallizzare frazionatamente dall'acqua bollente.

Dalla soluzione di una certa concentrazione si separa, per raffreddamento e riposo, un prodotto cristallizzato in aghi gialli, che venne purificato mediante alcune cristallizzazioni dall'acqua, e

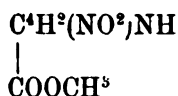
(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica della R. Università di Padova.

(2) Acc. L., Rendiconti vol. V, 1889, (1<sup>o</sup> sem.) p. 41 e Gazz. chim. 19, p. 93,

(3) Acc. L., Memorie vol. XII, 1881-82, e Gazz. chim. p. 12, 28.

dall'alcool diluito bollente, impiegando in principio il carbone animale per scolorare le soluzioni.

Il nuovo composto fonde a 179° ed è, come lo dimostra la seguente determinazione di azoto, un etere mononitro-carbopirrolico, isomero con quello da me descritto nella Nota già citata, e che ha perciò anch'esso la formula :



0,0744 gr. di sostanza diedero 10,4 c. c. di azoto misurati a 9° e 764 mm.

In 100 parti :

trovato  
N 16,69

calcolato per  $\text{C}^6\text{H}^6\text{N}^2\text{O}^4$   
16,47

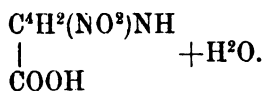
Anche questo nuovo etere cristallizza in aghi leggermente colorati in giallo, che sono ordinariamente più grossi di quelli dell'altro isomero.

È insolubile a freddo nell'acqua, dalla quale viene difficilmente bagnato, ed è pure poco solubile nell'etere e nel benzolo.

Per preparare l'acido corrispondente all'etere ora descritto lo si fa bollire colla potassa caustica per circa  $\frac{3}{4}$  di ora. Quando un saggio della soluzione raffreddata non cede più nulla all'etere la reazione è compiuta. La soluzione che in tal modo si ottiene è fortemente colorata in giallo; trattata con un eccesso di acido solforico diluito, si separa un precipitato giallo chiaro formato dall'acido nitro-carbopirrolico libero. Si estrae il tutto con etere ripetutamente o si fa cristallizzare più volte il nuovo acido dall'acqua bollente, scolorando la soluzione con nero animale. Per raffreddamento e riposo si separano aghi, che in massa appaiono leggermente colorati in giallo, sono poco solubili nell'acqua a freddo, molto invece a caldo e sono pure molto solubili nell'etere, nell'alcool e nel benzolo.

Anche questo acido contiene acqua di cristallizzazione ed incomincia a fondere a 128°; continuando a scaldare ben presto la porzione liquida si solidifica nuovamente e non fonde completamente che a 160° circa. L'acido anidro fonde a 161°.

L'analisi diede numeri corrispondenti alla formula :



0,5034 gr. di sostanza perdettero 0,0518 gr. di  $\text{H}^2\text{O}$ .

In 100 parti :

trovato	calcolato per $\text{C}^4\text{H}^2(\text{NO}^2)\text{NHCO}^2\text{H} + \text{H}^2\text{O}$
$\text{H}^2\text{O}$ 10,29	10,34

0,1568 di acido deacquificato diedero 0,2204 gr. di  $\text{CO}^2$  e 0,0406 di  $\text{H}^2\text{O}$ .

In 100 parti :

trovato	calcolato per $\text{C}^4\text{H}^2\text{N}^2\text{O}^4$
C 38,34	38,46
H 2,87	2,57

Questo acido dà le stesse reazioni di quello già descritto nella mia Nota citata, ma è diverso da questo e da quello scoperto da Ciamician e Danesi segnatamente pel suo differente punto di fusione.

Senza dubbio insieme ai due eteri nitrici da me descritti si forma anche quello corrispondente all'acido preparato da Ciamician e Danesi dalla pirocolla. Tuttavia non sono riuscito ad ottenerlo in uno stato di sufficiente purezza per poterlo analizzare malgrado i numerosi tentativi da me fatti.

La separazione completa delle sostanze contenute nella parte del prodotto solubile nel carbonato sodico è molto difficile e richiede una grande quantità di materia prima, la quale pur troppo viene in parte distrutta dall'acido nitrico concentrato.

È da notarsi però che fra i prodotti cristallini ho riscontrato una sostanza che deve essere considerata come un composto binitrico.

Dopo un gran numero di cristallizzazioni dall'acqua, dall'alcool diluito e dal benzolo, esso aveva un aspetto abbastanza omogeneo ed un punto di fusione abbastanza netto a  $115^\circ$ .

L'analisi diede i numeri seguenti :

0,1206 gr. di sostanza svolsero 20,8 c. c. di azoto misurato a 13° e 760<sup>mm</sup> di pressione.

In 100 parti :

trovato  
N 20,24

calcolato per  $C_4H(NO_2)_3(COOCH_3)NH$   
19,53

Questo dunque è l'etere metilico di un acido dinitrocarbopirrolico.

Cristallizza in laminette giallo chiare, brillanti e fonde nell'acqua bollente prima di sciogliersi.

Oltre alle sostanze menzionate in questa e nella mia precedente comunicazione, si forma un prodotto oleoso che non ho ulteriormente esaminato.

La quantità di materiale di cui disponeva non mi ha permesso per ora di determinare la posizione del residuo nitrico nei tre acidi nitro- $\alpha$ -carbopirrolici, che molto probabilmente si formano contemporaneamente nella reazione descritta. Le mie esperienze, unite a quelle di Ciamician e Danesi, dimostrano l'esistenza di tutti e tre gli acidi nitro- $\alpha$ -carbopirrolici, che la teoria prevede in base alla formula del pirrolo. Nella storia chimica del pirrolo questo è il primo caso in cui si conoscono tutti e tre i derivati bisostituiti possibili e perciò credo utile riunire nel seguente specchietto le proprietà principali dei tre acidi nitro- $\alpha$ -carbopirrolici isomeri.

Acidi nitro  $\alpha$ -carbopirrolici  $C^4H^2(NO_2)_3(COOH)NH$

	a. Ciamician e Danesi	b. Anderlini	c. Anderlini
Punto di fusione	144-146°	161°	217°
<i>Eteri metilici.</i>			
Punto di fusione	—	179°	197°

## II. DIACETILPIROCOLLA.

(*Imminanidride dell'acido  $\alpha$ -acetil- $\alpha$ -carbopirrolico*)

Oltre alla pirocolla ordinaria non si conoscevano finora che due altre imminanidridi carbopirroliche, la tetrametilpirocolla e l'imminanidride dell'acido  $\alpha\beta'$ -dimetilpirroldicarbonico ed il suo etere dietilico, scoperte in questo Istituto l'anno scorso dal D.<sup>r</sup> Magnanini (1).

Io ho voluto preparare l'amminanidride dell'acido  $\alpha\alpha'$ -acetilcarbopirrolico, descritto qualche anno fa da Ciamician e Silber (2), principalmente per vedere se per saponificazione con potassa alcoolica potesse dare origine ad un prodotto analogo all'acido tetrametilpirroilpirrolmonocarbonico, che il Magnanini ottenne per saponificazione parziale della tetrametilpirocolla (3). La diacetilpirocolla non dà però, secondo le mie esperienze, che l'acido da cui deriva.

Per preparare questa pirocolla ho fatto bollire l'acido acetilcarbopirrolico con un eccesso di anidride acetica per circa un'ora in un apparato a ricadere. Distillando a b. m. a pressione ridotta l'anidride acetica, rimase un residuo cristallino alquanto colorato in bruno, che è la pirocolla cercata.

L'acido  $\alpha\alpha'$ -acetilcarbopirrolico si trasforma dunque nella sua imminanidride per semplice ebollizione con anidride acetica in modo analogo all'acido metadimetilpirroldicarbonico di Magnanini.

Il prodotto greggio venne purificato mediante alcune cristallizzazioni dall'alcool bollente, impiegando in principio carbone animale, e si ottenne, per raffreddamento del solvente, il composto in forma di aghi colorati in giallo, lunghi e sottili, che fondono a 225°.

L'analisi del prodotto, seccato sull'acido solforico nel vuoto, diede numeri, che corrispondono alla formola:



che venne confermata dalla determinazione del peso molecolare

(1) Acc. L., Rendiconti, vol. IV (2° sem.) p. 174 e Gazz. chim. 18, p. 548.

(2) Acc. L., Memorie, (3) 18; Gazz. chim. 14, p. 162.

(3) Acc. L., Rendiconti, Vol. IV (2° sem.) p. 468 e Gazz. chim. 19, p. 80.

fatta dal D.<sup>r</sup> Magnanini in soluzione di naftalina col metodo di Raoult.

Il D.<sup>r</sup> Magnanini ha già pubblicato i risultati delle sue esperienze (1).

0,1360 gr. di sostanza diedero 0,3092 gr. di CO<sup>2</sup> e 0,0474 gr. di H<sup>2</sup>O.

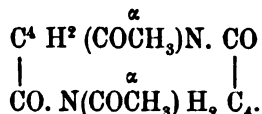
In 100 parti:

trovato	calcolato per C <sup>10</sup> H <sup>4</sup> (C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> N <sup>2</sup> O <sup>2</sup>
C 62,00	62,22
H 3,87	3,70

La diacetilpirocolla è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool bollente nell'etere e nel benzoic bollente.

Bollita con potassa alcoolica dà l'acido acetilcarbopirrolico da cui deriva.

La sua costituzione è da rappresentarsi con la formola:



**Modo semplicissimo per scoprire l'olio di cotone  
nei grassi e nell'olio di ulivo;  
del Dr. T. LEONE.**

---

Una falsificazione di sostanze alimentari che merita nota speciale è stata constatata in questo laboratorio chimico municipale nella sugna che si vende in commercio.

Trattasi di una falsificazione della quale nessuno, che io mi sappia, ha fatto sin'ora menzione (2), di una falsificazione la quale si

(1) *Gazzetta Chimica*, XIX, 259.

(2) Nell'ultimo fascicolo della *Revue internationale des falsifications* di Amsterdam (fasc. 15 aprile 89 p. 147) leggo soltanto che il D. Ritsert ha constatato in Francoforte sul Meno 11 campioni di sugna falsificata con olio di cotone sopra 15 campioni analizzati.

è diffusa con la più grande rapidità nel nostro paese, in onta, direi quasi, ad ogni legge e regolamento messo in moto dalle moderne riforme sanitarie.

La frode consiste nel preparare artificialmente la sugna con ogni sorta di grassi animali e con dell'olio di cotone il quale comunica a quei grassi l'odore, il sapore e la fusibilità del grasso di majale.

Tale falsificazione è stata constatata nella maggior parte dei campioni di sugna analizzati in questo laboratorio, basti soltanto dire che in quest'ultimo mese oltre a 75 campioni di sugna su circa 100 analizzati sono stati dichiarati dal laboratorio in contravvenzione per tale falsificazione.

La frode si scopre facilmente per mezzo di una soluzione alcoolica ed acida di nitrato d'argento.

Per fare la prova si versano in un tubo d'assaggio alcuni centimetri cubici della sugna sospetta e vi si aggiungono alcuni centimetri cubici della soluzione alcoolica ed acida di nitrato d'argento. Si formano due strati.

Si riscalda a bagno maria per 5-6 minuti. Se la sugna è falsificata con dell'olio di cotone si formerà alla superficie di separazione dei due liquidi un anello giallo-bruno.

Per la sugna non contenente olio di cotone non si osserverà alla detta superficie colorazione di sorta.

La reazione è molto sensibile, basta il 5 per 100 di olio di cotone nel grasso perchè essa si manifesti marcatamente.

La soluzione alcoolica del nitrato d'argento deve essere acida. È raccomandabile una soluzione alcoolica dell'uno per cento di nitrato d'argento col mezzo per cento di acido nitrico.

Questo reattivo adoperato nel modo come è stato detto precedentemente può servire parimenti per scoprire la presenza dell'olio di cotone nell'olio d'ulivo ed io lo raccomando, massime nello interesse delle dogane, come preferibile a tutti gli altri simili reattivi che attualmente si adoperano in un modo più o meno dubbio e complicato.

Si versano in un tubo d'assaggio alcuni centimetri cubici dell'olio da analizzarsi, vi si aggiungono alcuni centimetri cubici della soluzione alcoolica acida di nitrato d'argento e si scalda a bagno d'acqua per 10-12 minuti.

La formazione dell'anello giallo bruno, nel caso della presenza dell'olio di cotone, è netta e spicca alla superficie di separazione dei due liquidi accanto alla colorazione naturale dell'olio sottostante.

La reazione è molto sensibile anche per un olio contenente il cinque per cento di olio di cotone.

Quando l'olio è puro non si nota alcuna colorazione, solo osservasi per alcuni oli, alla superficie di separazione dei due strati, un anello biancastro, dovuto alla emulsione che si forma; il quale anello per un prolungato riscaldamento prende la colorazione verdastro dovuta alla clorofilla.

Tale colorazione in ogni modo non è da confondersi affatto con la colorazione giallo-bruna che presenta l'anello nel caso della presenza dell'olio di cotone.

Palermo, maggio 1889.

---

**Sintesi dell'acido timolcinnamico;**  
**nota di LUIGI NICOTERA.**

---

Ho preparato l'acido timolcinnamico scaldando a bagno d'olio, in apparecchio a ricadere, tra 150-160°, per sei ore, grammi 92 di timolglicolato sodico (1), disseccato alla stufa tra 110-120°, grammi 43 di aldeide benzoica e grammi 180 di anidride acetica, cioè presso a poco una molecola di timolglicolato per una di aldeide ed un peso di anidride acetica circa quattro volte maggiore di quello dell'aldeide impiegata.

Per il riscaldamento il sale si sciolse ed il liquido acquistò una leggiera tinta giallastra.

Il prodotto della reazione, liquido a caldo, col raffreddamento si rapprese in una massa bruna di piccoli mammelloni formati da piccolissimi aghi setacei.

(1) L'acido timolglicolico è stato preparato col metodo indicato da Spica (Gazzetta chimica italiana 1880, pag. 340) e fondeva a 149°.



Diluendo con acqua (circa  $\frac{1}{2}$  litro), facendo bollire per decomporre l'eccesso di anidride acetica impiegata, e lasciando in seguito raffreddare, si ottenne una sostanza oleosa rimasta indisciolta, che non tardò a trasformarsi in una massa molle e gialliccia.

Questa sostanza, separata dal liquido venne scaldata con soluzione di carbonato sodico al 20 % in eccesso e dopo raffreddamento agitata tre volte con etere. Dal liquido alcalino, liberato completamente dall'etere, per l'aggiunta di acido cloridrico precipitò una sostanza fioccosa bianca, mischiata con un'altra oleosa gialla. Si cercò di purificare la prima cristallizzandola dall'alcool acquoso, ma si ebbe sempre la sostanza bianca inquinata da quella gialla.

Si trattò allora otto volte con acqua bollente e si ebbero così otto frazioni i cui punti di fusione variavano tra 116 e 146°; tutte però mischiate più o meno con la sostanza oleosa gialla suddetta.

Queste frazioni furono unite assieme e trattate con etere di petrolio bollente. Si filtrò: sul filtro rimase una massa bianca in piccoli aghetti, che fu riconosciuto in seguito essere acido timoglicolico inalterato.

L'etere di petrolio filtrato, fortemente colorato in giallo, si distillò: come residuo della distillazione si ebbe un olio bruno ed attaccaticcio, che fatto bollire per poche ore con acqua di barite dopo addizione di alcool si sciolse quasi completamente.

La soluzione baritica, liberata dall'eccesso di base per mezzo dell'anidride carbonica, e filtrata a caldo, col raffreddamento lasciò depositare dei piccoli aghetti giallastri, i quali furono sciolti a caldo nell'acqua e la soluzione fu precipitata con acido cloridrico diluito.

Si ottenne così un acido in fiocchi bianchi, che raccolto, lavato e sciolto nell'alcool caldo si depositò sotto forma di un olio, che dopo sedici ore non solidificava: però agitando l'olio si solidificò in una massa cristallina bianca o contemporaneamente dall'alcool soprastante si separarono dei piccoli aghetti disposti a stella p. f. 136°.

Anche la sostanza ottenuta per la solidificazione dell'olio fondeva a 136°.

Quest'acido cristallizzato una seconda volta dall'alcool si pre-

senta in aghetti incolori ed inodori. È pochissimo solubile nell'acqua fredda, meglio nella calda, solubilissimo nell'alcool e nell'etere. Fonde benissimo a 136° e dopo solidificato torna a fondere alla stessa temperatura. Scaldato sulla lamina di platino fonde in un liquido bruno di odore aromatico che si volatilizza immediatamente in modo che non ha il tempo di poter bruciare.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. Gr. 0,163 di sostanza fornirono gr. 0,099 di acqua e gr. 0,458 di anidride carbonica.

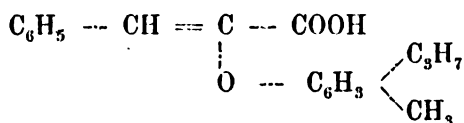
II. Gr. 0,146 di sostanza diedero gr. 0,089 di acqua e gr. 0,411 di anidride carbonica e quindi per cento:

	I	II
Carbonio	76,63	76,77
Idrogeno	6,74	6,77 (1)

Per la formola dell'acido timolcinnamico  $C_{19}H_{20}O_3$  si calcola per cento

Carbonio	77,02
Idrogeno	6,75

Seguendo il metodo ordinario di spiegare la reazione di Perkin, al nuovo acido spetterebbe la costituzione:



*Sale d'argento.*

Questo sale, preparato precipitando la soluzione di timolcinnamato ammonico con nitrato d'argento, è bianco, alterabile un poco alla luce massimamente quando è umido.

Disseccato nel vuoto in presenza di acido solforico è stato sottoposto all'analisi.

(1) In diverse combustioni, perciò andate male, nel tubo a cloruro di calcio si ebbe un olio bruno, di odore aromatico, di reazione fortemente acida, e posto sulla pelle produce un senso di bruciore. La piccola quantità di sostanza di cui si poteva disporre non ha permesso di studiare questo prodotto, del quale però mi propongo di occuparmi in seguito.

I. Gr. 0,216 di sale calcinati diedero un residuo di gr. 0,055 di argento.

II. Gr. 0,1775 diedero gr. 0,082 di acqua e gr. 0,3747 di anidride carbonica.

III. Gr. 0,1805 diedero gr. 0,085 di acqua e gr. 0,3785 di anidride carbonica.

Cioè per cento:

	I	II	III
Argento	25,46	—	—
Carbonio	—	57,54	57,18
Idrogeno	—	5,13	5,23

Per la formola  $C_{19}H_{19}O_3Ag$  si calcola per cento.

Argento	26,73
Carbonio	56,82
Idrogeno	4,71

*Sale baritico.*

Questo sale fu ottenuto trattando l'acido a caldo con acqua di barite, eliminando l'eccesso di base con anidride carbonica e filtrando a caldo. Per raffreddamento della soluzione si depositarono dei piccoli aghetti giallastri, che raccolti, lavati ed asciugati fra carte si lasciarono all'aria fino a divenire friabili. Questo sale contiene acqua di cristallizzazione.

Infatti:

Gr. 0,371 di sale scaldati in un crogiuolo alla stufa ad aria, prima per tre ore a  $110-120^\circ$ , poscia per un'ora a  $120-130^\circ$  e quindi per due ore a  $140^\circ$ , perdettero di peso gr. 0,0195; e poscia, sottoposti alla calcinazione con acido solforico, diedero un residuo di gr. 0,111 di solfato baritico, donde si calcola per cento:

Acqua	5,25
Bario	18,56

Un sale della formola



perderebbe di

Acqua	5,82
-------	------

ed il sale disidratato dovrebbe dare di

Bario 18,84

Rapportando il residuo di solfate baritico ottenuto alla sostanza idrata si ha per cento :

Bario 17,57

Per il sale idrato con due molecole o mezzo di acqua si calcola per cento:

Bario 17,72

Napoli, Istituto chimico della R. Università, aprile 1889.

---

**Su l'acido naftilamidoacetico;**  
**di O. FORTE.**

---

Ho ottenuto questo nuovo amido-acido, che costituiva ancora una lacuna nella serie delle glicocolle, facendo agire l' $\alpha$ -naftilamina sull'acido monocloroacetico.

Per la preparazione della naftilamina ho usato il metodo di Ballo (Ber., III, 674) : in una capsula della capacità di circa 3 litri scaldata a bagnomaria si mescolano grammi 200 di nitronaftalina con ugual peso di limatura di ferro, e si aggiungono a piccole porzioni grammi 300 di acido acetico del commercio, avendo cura di aspettare che cessi l'effervescenza provocata da una porzione prima di aggiungerne un'altra. Alla fine dell'operazione si tratta la massa con latte di calce in piccolo eccesso, e si distilla il tutto in corrente di vapor d'acqua.

Il processo seguito per la sintesi dell'acido naftilamidoacetico è il seguente :

Grammi 50 di naftilamina (2 molecole) si sciolgono in poco etere in un pallone e si aggiunge una soluzione del pari eterea di grammi 17 (1 molecola) di acido monocloroacetico ; agitando un poco le due soluzioni si rapprendono tosto in una massa solida bianca, si aggiunge a questa un litro e mezzo circa di acqua, si munisce il pallone di refrigerante a riflusso e si porta all'ebollizione, lasciando passare acqua nel refrigerante solo quando tutto

l'etere sia stato scacciato. La massa bianca si scioglie, il liquido, dapprima scolorato, piglia poi una tinta violetta e si decolora infine di nuovo; lo si fa bollire per 25 a 30 minuti e si svapora quindi a bagno maria. Durante l'evaporazione si formano dei minuti cristallini rosei misti ad una sostanza resinosa bruna che si produce nello stesso tempo; ridotto il liquido a piccolo volume si filtra a caldo, per raffreddamento cristallizza il cloridrato di nafilamina. Il residuo, cioè i cristallini rosei misti alla massa bruna, si fa bollire a più riprese con acqua e carbonato baritico, si filtra questa e, dopo raffreddamento, si precipita con acido cloridrico puro.

Questo trattamento con carbonato baritico è il più conveniente per separare l'acido, mentre con altri tentativi ho avuto sempre fortissime perdite e prodotti molto sporchi. Il rendimento che si ha è quasi il 50 % del teorico.

L'acido che così si ottiene è bianco, solubilissimo nell'alcool, specialmente a caldo, solubile discretamente nell'acido acetico e nell'acetone, poco nell'etere e nella benzina, pochissimo nell'acqua anche a caldo. Si altera molto facilmente, come anche le sue soluzioni, all'aria ed alla luce; ho tentato cristallizzarlo dall'alcool, ma si ha così una grande perdita giacchè, come ho detto, vi è molto solubile anche a freddo, e, quando si cerca ottenerlo per concentrazione della soluzione, si depongono solo dei prodotti resinosi molto sporchi; l'ho cristallizzato allora da un miscuglio di alcool e d'acqua (2 volumi d'alcool per 1 volume d'acqua) dal quale si ottiene in piccoli aghi setacei però, mai bianchi, anche per ripetute ricristallizzazioni, ma sempre alquanto colorati in roseo. Esso fonde a 192° senza decomposizione. La sua soluzione acquosa ha debolissima reazione acida sul tornasole, riduce a caldo le soluzioni di nitrato d'argento e i sali di mercurio, scioglie difficilissimamente gli ossidi d'argento e di piombo, non scioglie per niente quelli di mercurio e di zinco.

All'analisi fornì i seguenti risultati:

I. Gr. 0,1882 di acido diedero gr. 0,5004 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0986 di  $\text{H}_2\text{O}$ ;

II. Gr. 0,1535 di sostanza diedero gr. 0,4090 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0800 di  $\text{H}_2\text{O}$ ;

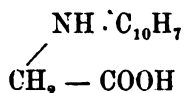
III. Gr. 0,2437 di sostanza fornirono 14<sup>c.c.</sup>, 1 di azoto a 13° e a 751<sup>mm</sup>, 25;

IV. Gr. 0,2495 di sostanza diedero 14<sup>c.c.</sup>, 4 di azoto a 12° e 755<sup>mm</sup>, 4;

e calcolando per cento si ha :

	I.	II.	III.	IV.
C =	72,51	72,66	—	—
H =	5,82	5,78	—	—
N =	—	—	6,74	6,80

mentre la teoria per l'acido *naftilamidoacetico*



richiede per cento :

C =	71,64
H =	5,47
N =	6,96

Se si nota una differenza di circa l'1 % pel carbonio, deve attribuirsi alla grande difficoltà di ottenere l'acido perfettamente puro ed alla facile sua decomponibilità per cui si trova sempre un poco inquinato di naftilamina.

Del detto acido ho studiato finora i seguenti derivati.



L'ho preparato trattando al solito l'acido con soluzione d'idrato baritico a caldo, decomponendo l'eccesso di questo con anidride carbonica, facendo bollire, filtrando e concentrando il liquido. Si ottengono per raffreddamento dei piccoli prismi aggruppati a rosette, leggermente colorati in roseo, solubili anche nell'alcool. Seccati all'aria ed analizzati diedero :

Ba % =	23.59
H <sub>2</sub> O „ =	6.24

La teoria richiede per  $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ :

Ba % =	23.9
H <sub>2</sub> O % =	6.28

Nel sale anidro fu trovato:

$$\text{Ba } \% = 25.18$$

mentre la teoria vuole:

$$\text{Ba } \% = 25.51$$

*Naftilamidoacetato di rame*:  $(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2\text{Cu}$ .

Si ottiene trattando la soluzione neutra del sale ammonico con soluzione di solfato di rame. Si ha così un precipitato di color rosso bruno, che, raccolto, lavato e seccato dà all'analisi:

$$\text{Cu } \% = 13.29$$

mentre per la formola suddetta si calcola

$$\text{Cu } \% = 13.6$$

*Acido acetilnaftilamidoacetico*:  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O} \rangle \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ .

Gr. 15 di acido naftilamidoacetico secco, gr. 30 di anidride acetica e gr. 100 di benzina si scaldano a bagno di sabbia a ricadere per 14 ore. Poco dopo cominciata l'ebollizione tutto l'acido si scioglie ed a freddo si ottiene un liquido di color bruno. Si distilla la benzina ed il residuo trattasi con soluzione di carbonato sodico, si filtra, dal liquido filtrato si scaccia il resto della benzina per ebollizione, e si decompone quindi con acido cloridrico. Si precipita così una massa molle che viene estratta ripetutamente con acqua bollente, in cui è solubile in parte, e resta una parte molle che contiene una sostanza p. f. 220°, che non ho ancora studiata.

Dalle diverse porzioni di acqua bollente cristallizza dopo molto tempo una sostanza bianca in prismi p. f. 154°, che calcinati su lamina di platino non lasciano residuo.

All'analisi la detta sostanza fornì i seguenti risultati:

I. gr. 0,1730 di sostanza diedero gr. 0,4378 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0831 di  $\text{H}_2\text{O}$ ;

II. gr. 0,1751 di sostanza diedero gr. 0,4435 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0849 di  $\text{H}_2\text{O}$ ;

III. gr. 0,2070 di sostanza fornirono 10, c. c. 3 di azoto a 12° e 757<sup>mm</sup>;

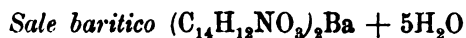
e calcolando per cento si ha :

	I	II	III
C =	69.02	69.07	—
H =	5.33	5.33	—
N =	—	—	5.82

mentre la teoria per  $C_{11}H_{13}NO_3$  richiede per cento :

C =	69.13
H =	5.35
N =	5.76

L'acido acetilnaftilamidoacetico è poco solubile nell'acqua, anche a caldo, e nell'etere; molto solubile, invece, nell'alcool, benzina, acido acetico e acetone dal quale cristallizza benissimo. La sua soluzione acquosa reagisce acida sul tornasole e fa effervescenza coi carbonati alcalini.



Fu preparato trattando al solito una porzione dell'acido con idrato baritico; esso è solubile nell'acqua più a caldo che a freddo, e cristallizza da tale soluzione in belli aghi prismatici quasi bianchi; aggruppati a stelle. Raccolto, asciugato all'aria ed analizzato fornì i seguenti risultati :

$H_2O$ %	=	12.69
Ba "	=	19.18 nel sale idrato
Ba "	=	21.97 " " anidro

mentre la teoria per la suddetta formola richiede :

$H_2O$ %	=	12.63
Ba "	=	19,26 nel sale idrato
Ba "	=	22.06 " " anidro

Mi riservo ora di preparare una notevole quantità di questo derivato acetilico della naftilglicocola allo scopo di studiarne il modo di comportarsi con le aldeidi secondo il metodo di Perkin.

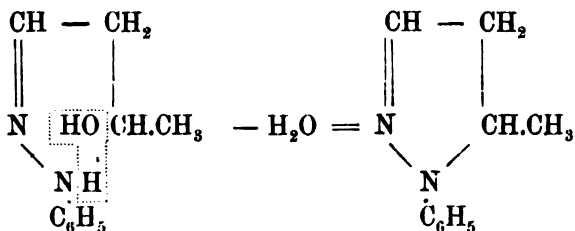
Istituto Chimico della R. Università di Napoli, maggio 1889.



## Sopra l'aldolo.

Nota di GAETANO MAGNANINI (1).

Nel corso di questo anno io aveva preparato una certa quantità di aldolo il quale dopo i lavori di Wurtz non è, si può dire, stato quasi più oggetto dello studio dei chimici. Era soprattutto mia intenzione di preparare l'idrazone dell'aldolo non tanto per vedere quale fosse il comportamento dell'aldolo rispetto alla fenilidrazina, quanto nella speranza di potere poi dal composto ottenuto, avere per riduzione una ossiammina, ed inoltre per arrivare, eliminando acqua col mezzo di un disidratante, ad un pirazolino secondo l'equaglianza seguente:



I tentativi fatti però non hanno avuto quasi risultato alcuno. Trattando una soluzione acquosa di aldolo con una soluzione di acetato di fenilidrazina, precipita un olio molto denso il quale, estratto con etere ed abbandonato nel vuoto per qualche giorno, costituisce una massa trasparente rossastra, di consistenza talmente vischiosa che si può capovolgere la capsula che la contiene senza che si noti movimento alcuno. Anche dopo un riposo di qualche mese questa sostanza non si è solidificata; per riscaldamento perde la sua vischiosità e si decompone anche alla pressione di soli 5 mm. di mercurio, mentre distillano sopra 160-180° dei prodotti i quali danno con acido solforico e bicromato potassico la reazione dei pirazolini; si nota fra questi prodotti soprattutto la presenza di una quantità rilevante di anilina e di una sostanza, in piccolissima quantità, la quale ha l'odore e dà le reazioni degli indoli. Questo prodotto di azione della fenilidrazina sull'aldolo, che sarà

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Padova.

probabilmente il vero idrazone, si decompone per azione dell'acido cloridrico concentrato a caldo, e si forma una materia colorante verde. I riducenti tentati (amalgama di sodio e sodio ed alcool) non mi hanno dato buona prova.

Ho inoltre tentato di ottenere una ossima dell'aldolo, abbandonando la sostanza in soluzione acquosa a contatto di quantità corrispondenti di cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico, per due giorni. Io non ho ricavato che una certa quantità di un liquido mobile, neutro, il quale aveva lo stesso punto di ebullizione della ossima della acetaldeide.

Avendo ottenuto nel corso di questi tentativi una certa quantità di *paraldolo* puro, ne ho determinato il peso molecolare col metodo di Raoult. Il risultato ottenuto in soluzione acetica, conduce pel *paraldolo* alla formula doppia  $(C_4H_8O_2)_2$ .

I. gr. 0,0916 di *paraldolo* sciolti in gr. 16,06 di acido acetico dettero un abbassamento di  $0^{\circ},13$ .

II. gr. 0,1682 di *paraldolo* sciolti in gr. 15,71 di acido acetico dettero un abbassamento di  $0^{\circ},24$ .

III. gr. 0,3643 di *paraldolo* sciolti in gr. 16,06 di acido acetico dettero un abbassamento di  $0^{\circ},50$ .

Da cui si calcola:

concentrazione	coefficiente di abbass.	peso molecolare
0,5703	0,2279	171
1,0707	0,2240	174
2,2683	0,2204	176

Peso molecolare calcolato per  $(C_4H_8O_2)_2 = 176$ .

---

### Ricerche sopra la santoninossima e suoi derivati; di PIETRO GUCCI.

---

Il prof. Cannizzaro, in una sua memoria (1) riguardante la costituzione della santonina, fece menzione dell'esistenza della santoninossima  $C_{15}H_{19}NO_3$  ottenuta per l'azione del cloridrato d'idros-

(1) Ber. XVIII, 2745.

silamina sopra la santonina. Io ne ho ripreso l'esame affine soprattutto di studiarne i derivati ed ho incominciato col ricercare le condizioni migliori per la sua preparazione.

Dei modi fin'ora in uso per preparare le ossime, nessuno ha corrisposto al mio scopo, inquantochè la reazione colla santonina a freddo non avviene che per quantità le quali doventano sensibili solo in capo a dei mesi; mentre scaldando, l'idrossilamina posta in libertà dalla soda si scompone, con sviluppo di ammoniaca, prima che quantità apprezzabili di santoninossima abbian tempo di formarsi. Numerose esperienze ho ripetuto in questo senso, sia variando le proporzioni dei corpi reagenti e dei solventi, come operando a diverse temperature, tanto alla luce, quanto all'oscuro e mai ho ricavato risultati soddisfacenti,

Scaldando la soluzione alcoolica di cloridrato d'idrossilamina soltanto e di santonina, tanto in apparecchio a ricaduta che in tubo chiuso e a diverse temperature, si ottiene una certa quantità di ossima, ma però molto gialla e mischiata a quantità rilevanti di santonina, tantochè non poco imbarazzo s'incontra per ricavarne una quantità relativamente piccola in stato di sufficiente purezza.

Resultati abbastanza buoni ho avuto operando come suggerisce E. Fischer (1) per la preparazione delle idrazidi unendo cioè alle soluzioni alcooliche di cloridrato d'idrossilamina e di santonina, acetato sodico cristallizzato in leggero eccesso rispetto alla quantità del cloridrato. Impiegando quantità eguali di santonina e di cloridrato col rispettivo eccesso di acetato e sciogliendo il tutto in alcool a 90° (circa quindici volte il peso della santonina), dopo un riscaldamento di sette o otto ore, si ottiene un liquido giallognolo che mischiato a circa cinque vol. di acqua bollente depone l'ossima cristallizzata in aghetti setacei bianchi che, lavati ed essiccati, rappresentano, all'incirca, il 70 % della santonina adoperata. Il riscaldamento anche con questo metodo è necessario e prova ne sia che in una simile esperienza mandata a freddo, non trovai ossima che dopo cinque mesi.

Una certa utilità l'ho trovata nel mettere direttamente colla santonina l'acetato d'idrossilamina che ho preparato mescolando

(1) Ber. XVII, 572.

le soluzioni alcoliche del cloridrato e dell'acetato e separando il cloruro sodico che si precipita. Così non si hanno sussulti durante l'operazione ed il liquido che se ne ottiene è meno colorato in giallo.

Le ossime ottenute in questi due modi e ricristallizzate più volte dall'alcool, sia assoluto, sia a gradi diversi di concentrazione, come pure dall'etere, fondevano, con incipiente decomposizione in uno o due gradi compresi fra 216-219° e presentavano una composizione assai prossima a quella teorica.

Per 15C	68,96	68,64	68,43
19H	7,27	7,29	7,36
N	5,36	5,62	—
30	18,39		
	<hr/>		
	100,00		

Nessun profitto si ricava, tanto per la composizione, com'anche per il rendimento, aumentando l'eccesso del cloridrato col rispettivo acetato. Ho provato ad accrescere la durata del riscaldamento, protraendolo fino a venti ore, ma i risultati sono stati peggiori, in quantochè, non guadagnandosi niente per il rendimento, la composizione delle ossime si scosta sempre più dalla teorica. Infatti da due preparazioni ho riportato:

Per 15C	68,96%	67,27	67,18
19H	7,27	7,22	7,36
N	5,36	5,79	—

Resultati migliori e con una relativa economia, ho ottenuto impiegando 5 p. di santonina (1 mol.), 4 p. di cloridrato d'idrossilamina (2 mol.) e 50 p. di alcool a 90° coll'aggiunta di 3 a 4 p. di carbonato calcico precipitato. Il miscuglio viene fatto bollire lentamente a b. m. in apparecchio a ricaduta per sei o sette ore; poi si filtra ed al liquido si aggiungono quattro o cinque vol. di acqua scaldata quasi a bollire. Si ottiene il prodotto cristallizzato nei soliti aghetti setacei bianchissimi che raccolti sopra filtro di tela, lavati ed essiccati, raggiungono oltre l'80 % del peso della santonina. Se il riscaldamento nell'apparecchio a ricaduta si rinnova per tre o quattro giorni, mantenendo il bagno fra 75-80° il

peso dell'ossima greggia può arrivare perfino al 90% della santonina impiegata.

La santonina inalterata si separa facilmente per la massima parte dall'ossima filtrando poco dopo la precipitazione e ciò perchè nel liquido alcoolico caldo la santonina è molto più solubile dell'ossima, tant'è vero che per raffreddamento si depone cristallizzata presentando il suo carattere speciale d'ingiallire prontamente alla luce.

Con questo processo la reazione avviene blandamente con sviluppo di anidride carbonica: ora, sia che l'azione del carbonato si limiti a saturare l'ac. cloridrico, che nascendo per la reazione fra la santonina ed il cloridrato potrebbe nuocere alla formazione dell'ossima, sia che liberi dal cloridrato l'idrossilamina con tanta lentezza ed a temperatura sufficiente da dar luogo alla santonina di reagirvi prima che quella si scomponga; fatto si è che in presenza di carbonato calcico, con una minore quantità di cloridrato, si ottiene più santoninossima che cogli altri processi e la sua composizione non differisce poi tanto dalla teorica com'è risultato dalle analisi di quattro preparazioni:

	I	II	III	IV
Per 15C 68,96%	68,90	68,95	68,46	68,41
19H 7,27	7,47	7,50	7,35	7,40
N 5,36	5,60	5,89	6,16	5,70
30				

p. fus. 216-217°

p. fus. 216,5-218°

Ho tentato di sostituire al carbonato calcico la magnesia alba, ma questa, prima che si raggiunga la temperatura necessaria per la formazione dell'ossima, agisce troppo energicamente sul cloridrato cosicchè si ha sviluppo copioso di anidride carbonica e di ammoniaca e la santonina rimane quasi tutta inalterata.

Osservando la composizione centesimale di vari campioni di santoninossima, ha richiamato la mia attenzione la tendenza ad un aumento dell'azoto con relativa diminuzione del carbonio ed ho creduto di potere attribuir ciò alla possibile esistenza di un composto più azotato che accompagnasse in proporzioni variabili l'ossima: ho sottoposto perciò l'ossima greggia ad una cristallizzazione

frazionata, ma dall'esame. sia delle diverse frazioni di cristalli, come delle ultime acque madri, non ho potuto fin'ora raccogliere dati per spiegare il fatto osservato. Ho eseguito allora alcune ricerche sulle acque madri idro-alcooliche dell'ossima greggia ed incominciando da quelle provenienti dalle preparazioni coll'acetato, dopo averle svaporate a secco nel vuoto ed aver ripreso con acqua calda il deposito salino formatosi, ho ottenuto un residuo bruno semiresinoso che seccato e fatto digerire in poco alcool concentrato e caldo, si scioglie in parte lasciando una polvere bianca. Ora questa, fatta bollire con molto alcool concentratissimo in apparecchio a ricaduta, si scioglie e per raffreddamento si depone in croste sottili bianche e compatte formati da cristallini lucenti. Tale sostanza, scaldata nel tubicino dei punti di fusione, oltre 210° comincia ad ingiallire e imbrunendo seccessivamente, fra 228-231° si scompone con sviluppo di gas.

Due campioni sottoposti all'analisi elementare hanno fornito i seguenti risultati:

	I	II
C %	59,75	59,89
H	7,47	7,35
N	10,43	11,02

Però con ricerche condotte identicamente sopra le acque madri provenienti dalle preparazioni col carbonato calcico, non ho potuto rintracciare tale sostanza e conseguentemente per la spiegazione del fatto in parola, offrendomisi l'opportunità, mi propongo di rinnovare i tentativi.

La santoninossima è insolubile nell'acqua fredda, pochissimo in quella bollente e vi rimane inalterata; prova ne sia che, fatti bollire circa tre grammi di ossima in polvere con tre litri d'acqua per circa due ore, i pochi fiocchi che si separavano per raffreddamento dal liquido filtrato, erano formati da aghetti sottilissimi che raccolti e seccati fondevano a 216-217° come l'ossima da cui era partito. L'acqua madre di questi, svaporata a b. m. non lasciava residuo apprezzabile.

La santoninossima è insolubile a freddo negli idrati e nei carbonati alcalini ed a caldo forma delle soluzioni scolorate che si mantengono limpide anche per raffreddamento e dalle quali, con

un acido, riprecipita indecomposta. Neppure dalle soluzioni alcooliche di potassa viene alterata, anzi in alcune condizioni ne riesce più pura. Difatti gr. 18 di residui di ossime preparate coi vari metodi e assai impure, gli ho sciolti in poco più di mezzo litro d'alcool a 90°, vi ho aggiunto gr. 20 di potassa caustica ed ho fatto bollir il misto a b. m. per quasi un giorno; poi ho distillato quant' alcool ho potuto a b. m., quindi dopo aver sostituito il rimanente con acqua, ho svaporato in capsula di porcellana fino a pellicola. Mai ho avvertito sviluppo di ammoniaca. Il liquido sciropposo, ma limpido, l'ho ripreso con altr'acqua a formare circa il vol. di un litro; ho raffreddato e poi soprassaturato di anidride carbonica. Niente s'è separato a freddo, ma appena [ho scaldato a b. m., ha cominciato a separarsi un precipitato fioccoso che tanto è aumentato da formare una poltiglia. Dopo raffreddamento l'ho raccolto su tela e sospeso poi in circa due litri d'acqua bollente, quindi lavatolo ancora sulla tela fino ad acque neutre, l'ho asciugato e cristallizzato dall'alcool a 90°. Aveva tutto l'aspetto della santoninossima, seccato a 100° fondeva a 217-218° ed all'analisi è risultato della composizione di tale prodotto in stato di grande purezza.

Da gr. 0,2959 di sost. gr. 0,7476 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1947 di H<sub>2</sub>O.

Da gr. 0,3851 di sost. c. c. 19 di N misurati a t 24° e B 755,8 corr.

Per 15 C	68,96 %	68,90
19 H	7,27	7,34
N	5,36	5,49
3 O		

La santoninossima si separa egualmente dalla sua soluzione alcalina se si aggiunga per es. acido cloridrico in leggero eccesso.

Del tutto analogamente avviene colla barite e l'azione di questa può spingersi fino ad incipiente fusione senza che l'ossima si alteri sensibilmente.

Degno di nota è il suo comportamento cogli acidi; inquantochè facendo bollire le sue soluzioni negli acidi solforico ed acetico diluiti e acetico e cloridrico concentrati non subisce che un principio di resinificazione, senza che i liquidi acquistino la proprietà

di ridurre il reattivo cupro-potassico, coll'acido cloridrico diluitissimo invece (per es. 1 p. di ac. concentr. in 50 c. c. d'acqua), già al calore del b. m., in capo, circa, ad un quarto d'ora, dalla soluzione limpida e scolorata si vedono separarsi laminette lucenti di santonina (p. fus. 170°) ed il liquido diventa capace di ridurre energicamente anche a freddo il reattivo suddetto. La ripristinazione della santonina è quantitativa.

La santoninossima coll'anidride acetica dà il composto acetilico corrispondente e la reazione s'inizia alla temperatura ordinaria con sviluppo di calore. Per la preparazione in grande e per la purezza del prodotto, ho trovato che le condizioni migliori sono di gettare poco a poco una parte di ossima polverizzata in cinque o sei parti di anidride acetica scaldata verso 50-60°, poi innalzare la temperatura a b. m. finchè si sia avuta una soluzione completa e quindi lasciar raffreddare agitando. Il composto acetilico si separa così in minutissimi cristalli aghiformi e quasi in totalità e, dopo averlo raccolto sul filtro e spremuto colla pompa, basta farlo digerire due o tre volte nell'etere, in cui, a freddo, è quasi insolubile, per averlo scolorato e di sufficiente purezza. Il rendimento è, si può dire, teorico; difatti il prodotto ottenuto dalla prima cristallizzazione nel trattamento con anidride acetica di gr. 30 di ossima greggia, depurato coll'etere e seccato nel vuoto a peso costante sull'ac. solforico e potassa, era 30 grammi ed all'analisi ha fornito risultati assai concordanti colla formula del composto acetilico della santoninossima  $C_{17}H_{21}NO_4$ .

Da gr. 0,2455 di sost. gr. 0,6049 di  $CO_2$  e gr. 0,1566 di  $H_2O$ .

Da gr. 0,4511 di sost. c. c. 18,4 di N misurati a t 11°, 4 e B 765,5 corr.

Una porzione di tale prodotto ricristallizzata dall'ac. acetico glaciale, lavata, al solito, con etere e seccata nel vuoto sull'ac. solforico e potassa, dava all'analisi risultati più concordanti ancora colla formula suesposta.

Da gr. 0,2054 di sost. gr. 0,5069 di  $CO_2$  e gr. 0,1323 di  $H_2O$ .



Da gr. 0,3996 di sost. c. c. 15,45 di N misurati a t 10°,4 e B 763°, 6. corr.

Per 17 C	67,32	67,19	67,30
21 H	6,93	7,08	7,15
N	4,62	4,88	4,63
4 O	21,12		

100,00	Prod. xxto dall'anidr. acetica.	Prod. rixto dall'ac. acetico.
--------	---------------------------------	-------------------------------

I prodotti di altre preparazioni ricristallizzati insieme dall'ac. acetico hanno dato:

Da gr. 0,2449 di sost. gr. 0,5305 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1342 di H<sub>2</sub>O.

Da gr. 0,4205 di sost. c. c. 16,85 di N misurati a t 10°,5 e B 761,6 corr.

Per 17 C	67,32 %	67,32
21 H	6,93	6,93
N	4,62	4,74
4 O		

A confermare che il composto in parola sia veramente il derivato acetilico della santoninossima, concorre il suo comportamento colla barite, inquantochè mentre da un lato si manifesta decisa la formazione di acetato di bario, dall'altro si ha ripristinata quantitativamente l'ossima coi suoi caratteri e la sua normale composizione. Anzi questo è stato il mezzo di cui mi son servito per preparare in grande l'ossima allo stato di chimica purezza.

Il composto acetilico si scioglie a caldo nell'acqua di barite e la soluzione, sempre giallognola, nulla depone per raffreddamento. Se si satura l'eccesso della barite coll'anidride carbonica, la materia colorante resinosa resta col carbonato baritico e per filtrazione si ottiene un liquido affatto limpido e scolorato che contiene l'ossima ripristinata allo stato di combinazione baritica; se vi si aggiunge ac. cloridrico, o acetico, oppure si scalda a b. m. si ottiene un precipitato fioccoso di santoninossima che nel secondo caso è accompagnata da carbonato baritico proveniente da

un poco di bicarbonato e dalla barite che era combinata. L'ossima, comunque precipitata, si lava e si secca e, per separarla da ogni traccia di sale baritico, si scioglie nell'etere dal quale, per svaporamento, si riottiene in minutissimi cristalli perfettamente scolorati.

Dal trattamento di 17 grammi di composto acetilico preparato con ossima greggia, ho potuto ricavare circa 14 grammi di ossima che ricristallizzata una volta dall'ac. acetico, lavata con etere e seccata a 100°, fondeva a 217-218° e dava all'analisi:

Da gr. 0,2055 di sost. gr. 0,5189 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1364 di H<sub>2</sub>O.

Da gr. 0,3412 di sost. c. c. 15,11 di N misurati a t 7°, 6 e B 764 corr.

Per 15 C	68,96 %	68,86
19 H	7,27	7,37
N	5,36	5,39
3 O		

La reazione dell'acido acetico si ha col cloruro ferrico dalle acque madri dell'ossima precipitata col calore: si produce una colorazione rossa intensa che per aggiunta di ac. cloridrico scompare.

Il composto acetilico della santoninossima è molto instabile all'azione del calore: già verso 70° si fa roseo, a 100° diviene bruno e fra 201-203° si scompone sviluppando gas. A freddo è pochissimo solubile nei vari solventi come alcool, etere, benzolo ed anche nell'acido acetico glaciale.

Ho sperimentato sulla santoninossima anche l'azione del cloruro di acetile ed ho osservato che vi reagisce più energicamente dell'anidride acetica con svolgimento di calore e sviluppo di acido cloridrico; e, sia che il prodotto della reazione si faccia cristallizzare dal cloruro acetilico messo in eccesso (una parte di ossima e 5 a 6 di cloruro), sia che si porti a secco e si riprenda poi con etere, con alcool, o con acido acetico, si ottiene sempre il composto acetilico identico a quello che si ha coll'anidride acetica.

La santoninossima devia a sinistra il piano della luce polarizzata e corrisponde realmente alla formula più semplice  $C_{15}H_{19}NO_3$ .

Per gr. 2,3364 dell'ossima ripristinata dal suo derivato acetilico, sciolta in ac. acetico glaciale al vol. di c. c. 100, la deviazione a sinistra, impiegando un tubo lungo 220 m. m. era di 4,155 da cui per la riga gialla del sodio, ho calcolato il potere rotatorio specifico:

$$[\alpha]_D = - 80,83$$

Una leggera differenza viene presentata dall'ossima greggia ricristallizzata più volte dall'alcool (p. fus.  $216-217^\circ$ ) e ciò sarebbe in armonia col punto di fusione un poco diverso e colla sua abituale composizione che dimostrano come le semplici cristallizzazioni non sieno sufficienti a renderla affatto pura.

Per gr. 2,3319 di sost. sciolta in ac. acetico glaciale al vol. di c. c. 100, collo stesso tubo di 220 m. m. la deviazione a sinistra è stata di 4,195. Per il potere rotatorio specifico

$$[\alpha]_D = - 82,47$$

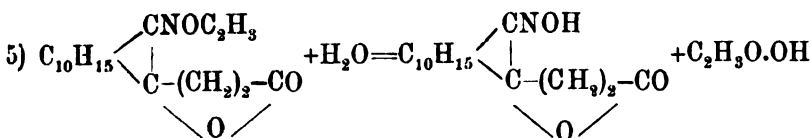
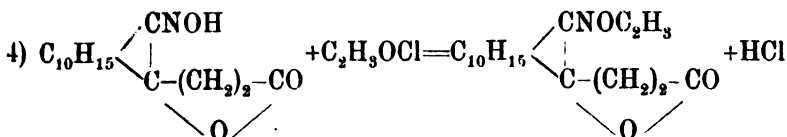
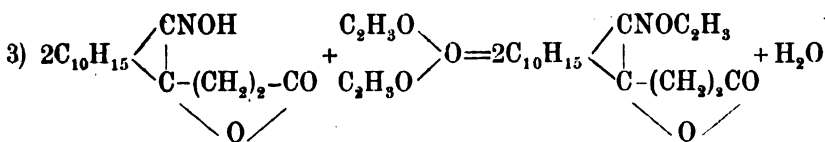
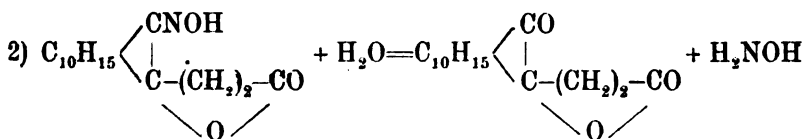
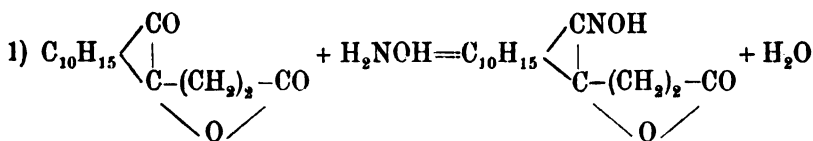
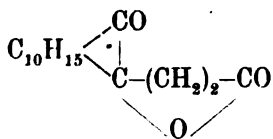
La grandezza molecolare l'ho determinate col processo di Raoult sulla santoninossima purissima proveniente dal composto acetilico.

concentr.	abbass.	coeff. d'abbass.	abbass. molec. per $C_{15}H_{19}NO_3$
2,2412	0,34	0,1517	39,59
	Peso molecolare	257 trovato	
	"	261 calcolato	

Concludendo: dal fatto che il prodotto della reazione fra la santonina e l'idrossilamina coll'acido cloridrico diluito riforma santonina ed idrossilamina e coll'anidride acetica e col cloruro d'acetile dà luogo ad un derivato acetilico vero e proprio, resta dimostrato come in esso non solo esista il gruppo ossimidico:  $NOH$ , ma che vi si trova a formare il gruppo:  $CNOH$  caratteristico delle chetossime: ciò sarebbe in accordo coll'esistenza d'un car-

bonile chetonico nella santonina come il Prof. Cannizzaro (V. mem. citata) ammetteva basandosi su ciò che essa, per riduzione, dà luogo al gruppo alcoolico secondario:  $\text{CHOH}$  e coll' idrossilamina al composto  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ .

Ora, se si pensa che la molecola della santoninossima corrisponde alla formula più semplice e si ammette in essa conservato il gruppo lattonico della santonina:  $\text{C}-\text{CO}$ , come il suo comportamento cogli alcali dimostrerebbe in analogia alla formazione e decomposizione dell'acido santoninico di Hesse (1), le reazioni descritte potranno rappresentarsi colle formule ed equazioni seguenti, partendo dalla formula semplificata della santonina:



(1) Berl. Berichte VI. 1280.

*Azione dell'idrogeno nascente sulla santoninossima.*

Allo scopo precipuo di preparare la santoninamina, ho tentato l'azione dell'idrogeno nascente sopra la santoninossima, sia in soluzione alcalina, sia in soluzione acida, ma non ho potuto mai ottenere un composto azotato. Aggiungerò che agendo coll'amalgama di sodio sulle soluzioni sodiche di santoninossima, perquanto di varia concentrazione ed anche raffreddate, dietro immediato e copioso sviluppo di ammoniaca, non si sono prodotte che delle materie gialle resinose cui, fin'ora, m'è stato impossibile definire. Per non descrivere i tentativi fatti onde ridurre la santoninossima, in soluzioni acide, riferirò solo i risultati assai importanti che ho ottenuto facendo agire l'amalgama di sodio sopra l'ossima stessa disciolta nell'acido acetico.

Premetto che, quanto alle proporzioni delle materie ed al modo di operare, ripetute esperienze mi hanno insegnato che conviene, per il meglio, sciogliere una quantità come venti grammi di ossima in litri  $2\frac{1}{2}$  di acido acetico al 50 % scaldando verso 60-70°, poi versare il soluto in una bacinella raffreddata esternamente e quando la temp. è scesa a 40-35°, aggiungere Kg. 4 di amalgama di sodio al 5 % a proporzioni tali che non producano un riscaldamento superiore ai 50° e ciò per evitare la formazione di una materia viscosa che a carico del rendimento verrebbe a separarsi in quantità notevole. Esaurita l'amalgama, si aggiunge un litro d'acqua fredda e si lascia in riposo fino a completo raffreddamento. Il liquido che così si ottiene, prescindendo dalle impurità dell'amalgama, è limpido e solo leggermente roseo.

In una delle prime esperienze, il liquido, preparato press'a poco nel modo descritto, lo aveva sottoposto innanzi tutto all'estrazione con etere, ma non ne ricavai che acido acetico ed un poco di una materia gialla di aspetto resinoso. Lo posi allora in apparecchio a distillazione che scaldava a b. m. per raccoglierne, prima l'etere che teneva disciolto e poi concentrarlo col vuoto. Si mantenne limpido finchè distillò etere, ma poi essendosi scaldata l'acqua del bagno al bollore, s'intorbì dando luogo in breve alla formazione, prima di molte laminette iridescenti e poi di aghetti sottilissimi. Quando mi sembrò che questi cristalli non aumentassero più, feci raffreddare e filtrai per tela. Il filtrato lo scaldai di nuovo,

ma non dette più niente. Allora il precipitato cristallino lo lavai sulla tela con acqua bollente fino alla scomparsa dell'acidità e poi, asciugatolo fra carta, lo feci cristallizzare dall'alcool a 90°. Sorvegliando la cristallizzazione, osservai che, dopo essersi depositi molti aghi lunghissimi intrecciati, andavano formandosi alla superficie del liquido come tanti punti bianchi che ingrossavano assumendo forme di piume, costituite da cristallini opachi. Decantai allora le acque madri le quali seguitarono a dare cristalli della seconda forma. I due prodotti li ricristallizzai due volte dall'alcool: il primo, dopo aver dato alla seconda cristallizzazione degli aghi appiattiti, fornì delle lamine larghissime iridescenti che, compresse fra carta e seccate a 100°, fondevano a 152-153°: il secondo, sempre i soliti cristallini bianco opachi che fondevano invece a 167,5-168°,5.

In una quarta cristallizzazione, forme e punti di fusione rimasero costanti.

Rinnovai allora le preparazioni e, pur variando le proporzioni dell'amalgama e dell'acido, com'anche la concentrazione di questo e la quantità dell'acqua da aggiungersi a riduzione finita e, salvo una certa quantità di materia vischiosa per troppo riscaldamento durante la riduzione, o di ossima inalterata per difetto d'idrogenazione, i prodotti finali erano sempre gli stessi.

Però ho constatato che, se il liquido proveniente dal trattamento di riduzione, anche preparato nelle condizioni migliori descritte, si scalda molto oltre la comparsa delle lamine, si ha prevalentemente il composto che fonde a 167,5-168°,5; se appena comparse le lamine si sottrae al riscaldamento, vengono a prevalere poi queste e se, in fine, si cessa di scaldarlo appena s'intorbida e, agitando bruscamente il pallone, si sbatte, vengono a formarsi esclusivamente lamine del punto di fusione 152-153°, come una cristallizzazione frazionata del prodotto di sei preparazioni mi ha dimostrato.

Mi nacque da ciò l'idea che il corpo fondente a 167,5-168°,5 provenisse da una trasformazione dell'altro per opera del calore e del liquido acido: sciolsi allora in acido acetico diluito e caldo delle lamine che fondevano a 152-153° e trovai difatti che dopo un certo tempo di riscaldamento a 100° la trasformazione era avvenuta, in quantochè diluendo un poco, si depose una materia bianca che cristallizzata dall'alcool fornì le solite riunioni di cristallini

del punto di fusione 167,5-168°,5. Ripetevi l'esperienza coll' ac. acetico glaciale, ma questo, mentre sciolse le lamine agevolmente anche a freddo, non ne determinò il mutamento, non solo a 100°, ma nemmeno all'ebullizione; e per aggiunta d'acqua a freddo, si riottenne tutta la sostanza, la quale ben lavata e seccata a 100° fondeva a 151-153°. La presenza dunque anche dell'acqua è necessaria per la detta trasformazione.

L'anidride acetica non ha azione di sorta sopra nessuno dei due composti: li scioglie a caldo e raffreddando li ridepone colla loro forma e punto di fusione inalterato.

Negli alcali e nella barite si sciolgono entrambi a caldo, ma, dopo un protratto riscaldamento, la sostanza delle lamine è trasformata nell'altra. La barite, anzi, mi ha servito a preparare il corpo che fonde 167,5-168°,5 allo stato di purezza. Per questo scopo le lamine, o il loro miscuglio coi prismi, si stemperano in molt'acqua di barite e dopo una lunga ebullizione si filtra. Dalla soluzione filtrata si estrae facilmente il composto operando come ho descritto per l'ossima quando veniva ripristinata dal suo composto acetilico.

All'analisi elementare hanno dato:

I. Da gr. 0,3200 di sost. (p. fus. 152-153°) seccata a 100°, gr. 0,9174 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,2301 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. Da gr. 0,2290 di sost. (p. fus. 167,5-168°,5) seccata a 100°, gr. 0,6574 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1645 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

resultati che conducono all'unica formula  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ .

			I	II
Per	15 C	78,26	78,18	78,29
	18 H	7,82	7,92	7,97
	2 O	13,91		

100,00

Le due sostanze dunque sono isomere e derivano evidentemente dalla santoninossima in seguito al distacco del gruppo NOH; non vengono a differire dalla santonina che per un atomo di ossigeno in meno e perciò, in base all'equilibrio molecolare, credo si possa ammettere che il CO originario della santonina, per trasposizione di due atomi d'idrogeno, sia, in questi composti, diventato  $\text{CH}_2$ .

Le lamine sono destrogire e levogiro è il prodotto della loro trasformazione.

Per gr. 2,2984 di sost. (p. fus. 152-153°) secca a 100° e disciolta in benzolo al vol. di c. c. 100 la deviazione a destra, impiegando un tubo lungo 220 m. m. era di 1,55 da cui, per la riga gialla del sodio, ho calcolato il potere rotatorio specifico:

$$[\alpha]_D = + 30,75.$$

Per gr. 2,1144 di sost. (p. fus. 167,5-168°,5) secca a 100° e sciolta in benzolo al vol. di c. c. 100, la deviazione a sinistra, collo stesso tubo di 220 m. m. era di 3,43. Per il potere rotatorio specifico:

$$[\alpha]_D = - 73,73$$

Ambedue corrispondono alla formula più semplice  $C_{15}H_{18}O_2$ : le determinazioni fatte col processo di Raoult sulle loro soluzioni nel benzolo hanno dato:

Per la sost. del p. fus. 152-153°

concentr.	abbass.	coeff. d'abbass.	abbass. mol. per $C_{15}H_{18}O_2$
2,6532	0,59	0,2223	51,428

Per la sost. del p. fus. 167,5-168°,5.

concentr.	abbass.	coeff. d'abbass.	abbass. mol. per $C_{15}H_{18}O_2$
2,477	0,51	0,2059	47,36

Devo limitarmi a queste poche notizie, specialmente sui prodotti di riduzione, inquantochè mi sono incontrato nelle ricerche col Dr Grassi - Cristaldi il quale aveva ottenuto i due composti  $C_{15}H_{18}O_2$  identici ai miei, riducendo l'idrazide della santonina. Quanto prima faremo su di essi una pubblicazione in comune poichè insieme abbiamo stabilito di continuare il lavoro.

Roma. Giugno 1889, Istituto Chimico della R. Università.



**Sulla Santoninifenilidrazina e sui prodotti di riduzione  
Iposantonina ed Iso-iposantonina;  
Memoria di GIUSEPPE GRASSI-CRISTALDI**

---

L'attitudine della santonina  $C_{15}H_{18}O_3$  ad assumere una molecola di acqua per trasformarsi nell'acido santoninico di Hesse (1),  $C_{15}H_{20}O_4$ , instabilissimo come tutti i  $\gamma$ -e i  $\delta$  ossi-acidi, dice chiaramente che due dei tre atomi d'ossigeno siano impegnati nella molecola in una concatenazione lattonica; la facilità che essa offre a trasformarsi nel composto ossimico, annunziato dal prof. S. Cannizzaro e studiato dal dott. Gucci, e in quello idrazinico, di cui brevemente feci cenno in una nota preliminare (2), dimostra che il terzo atomo d'ossigeno è legato al carbonio in forma chetonica, come del resto conferma la costituzione dell'acido santonosio (3).

Questo duplice comportamento da lattone e da chetone viene poi riassodato dalla facile trasformazione della santonina in fotosantonina e in acido fotosantonico, dove pur mantenendosi intatto il legame lattonico, il carbonilo, analogamente a quello della canfora, si stacca, rompendo la catena naftalica, per condurre a derivati benzolici.

Intrapreso però lo studio dell'azione della fenilidrazina sulla santonina, mi son trovato di fronte alla possibilità di due fatti. Il primo che la fenilidrazina, come insegnano i lavori di V. Meyer (4) e di Wislicenus (5), può entrare in combinazione con l'ossigeno lattonico, e si comporta in questo caso in modo da dare luogo ad una semplice addizione molecolare corrispondente all'unione dell'ammoniaca coi lattoni; il secondo che si combini direttamente con l'ossigeno chetonico, avvenendo nella combinazione l'eliminazione d'una molecola d'acqua.

Ci sarebbe quindi da rimanere indecisi, se, prescindendo dall'apparenza della reazione, si pensa ai fatti complessi cui si potrebbe

(1) Berl. Berichte VI-1280.

(2) Atti dei Lincei. Vol. III-pag. 521-1887 e Gazz. chim., t. XVII, pag. 526.

(3) S. Cannizzaro — Gazz. chim. ital. XIII-1863,

(4) Ber. XIX-1706.

(5) Ber. XX-401.

andare incontro nelle trasformazioni della santonina, tanto proteiforme nel suo comportamento.

In realtà però i fatti che espongo non mi hanno lasciato alcun dubbio: la fenilidrazina predilige l'ossigeno chetonico. Cosa pertanto che trova completa analogia nel comportamento dell'etere ftalil-acetacetico studiato da C. Bülon. (1).

Spero, alle prove che adduco nel presente lavoro, poterne unire delle altre, tali da delineare ancor più nettamente l'andamento cui conduce il composto idrazinico.

### *Santoninifenilidrazina.*

Questo prodotto si può avere con differenti metodi, sia che si adoperi la miscela di Fischer, cioè: cloridrato di fenilidrazina e acetato sodico cristallizzato, sia che s'impieghi la fenilidrazina libera e la soluzione alcoolica od acetica della santonina.

Il processo da preferirsi, in quanto che dà il massimo di rendimento (l'egual peso della santonina adoperata) è il seguente: Si sciolgono gr. 10 di santonina in circa 100 cm<sup>3</sup> di acido acetico della densità di 1.06, e si versa nella soluzione l'egual peso di fenilidrazina; tosto formasi un precipitato giallo che aumenta gradatamente quando si lascia bollire il tutto per circa 10 minuti. Un po' del composto rimane disciolto nell'acido acetico, ma col raffreddamento si deposita in bei cristalli lucenti ed aghiformi. Si raccoglie la massa su un filtro e si lava con acqua o meglio con alcool. Dalle acque madri se si diluisce con acqua calda, precipita altra santoninifenilidrazina inquinata da santonina inalterata.

La separazione non è difficile: si filtra e il precipitato ben lavato con acqua, viene trattato con acido cloridrico o solforico diluiti: la santonina rimane indisciolta, e l'idrazina tutta in soluzione nell'acido, da cui si separa saturandolo con carbonato sodico o con idrato potassico.

L'acqua madre acetica dell'idrazina, come dimostrerò sotto, non contiene che la fenilidrazina allo stato di acetil-fenil-idrazina.

La santoninifenilidrazina, dopo reiterate cristallizzazioni dall'alcool, si presenta in begli aghetti giallo-paglia lucenti, fonde a 220-221°, decomponendosi con sviluppo di gas; quando però il tu-

(1) Annalen 236, p. 184.

bicino contenente la sostanza s'immerge nell'acido solforico segnante la temperatura di circa 210°, allora il punto di fusione della sostanza s'innalza fino a 224-225°. Accenno questo fatto per notare che la differenza nel punto di fusione devesi alla alterabilità della sostanza allorquando si riscalda gradatamente. Infatti riscaldata a 100° in una stufa, dapprima arrossa e poscia resinifica.

A freddo è insolubile in quasi tutti i solventi, a caldo è solubile in alcool, nel benzolo e nell'acido acetico glaciale, poco nell'etere.

L'analisi diede numeri che conducono alla formola :

			$C_{14}H_{18}O_2 : C : N.NH.C_6H_5$
gr. 0,2210 di sostanza	diedero	gr. 0,6080 di CO <sub>2</sub>	e gr. 0,1470 d'H <sub>2</sub> O
"   0,1552	"   "   "	"   0,4272	"   0,1066
"   0,2844	"   "   "	"   0,7823	"   0,1852
trovato			calcolato per $C_{21}H_{24}O_2N_2$
I	II	III	
C=75,03	75,14	75,00	75,00
H= 7,39	7,63	7,23	7,14

Per l'azoto :

gr. 0,2092 di sostanza svolsero cm.<sup>3</sup> 15,5 d'azoto misurati alla temp. di 12°,5 ed alla pressione di 754<sup>mm</sup>,25.

gr. 0,2438 di sostanza svolsero cm.<sup>3</sup> 18,5 d'azoto misurati alla temp. di 12°,5 ed alla pressione di 747<sup>mm</sup>,25.

gr. 0,2996 di sostanza svolsero cm.<sup>3</sup> 22 d'azoto misurati alla temp. di 12°,2 ed alla pressione di 756<sup>mm</sup>, 10.

In 100 parti :

trovato			calcolato per $C_{21}H_{24}O_2N_2$
I	II	III	
N= 8,71	8,85	8,64	8,30

Come tutti i derivati santoninici è attiva alla luce polarizzata. Per gr. 0,9960 di sostanza sciolti in 100 cm<sup>3</sup> di benzolo, si ebbe, con un tubo lungo mm. 220, la deviazione a destra di 3° 34, da cui per la riga gialla del sodio si dedusse il potere rotatorio specifico :

$$[\alpha]_D = +152,42$$

Determinando la grandezza della molecola col metodo di Raoult si vede che è mono-molecolare. Infatti:

Concentrazione . . . . .	gr. 1,1319
Punto di congelamento del solvente (benzolo) . . . . .	5°,48
"                    "                    della soluzione . . . . .	5,32
Abbassamento termometrico . . . . .	0°,16
Coefficiente d'abbassamento . . . . .	0,141
Abbassamento molecolare . . . . .	47,376

*Peso molecolare*

trovato	calcolato
347	336

Coindivide le primitive proprietà lattoniche della santonina e quelle d'una base. Infatti, bollita cogli idrati e carbonati alcalini, si scioglie e dalla soluzione precipita inalterata quando si acidifica con un acido qualunque. A freddo inoltre è solubilissima negli acidi solforico o cloridrico concentrati comunicando alla soluzione nel primo acido un colore verdastro, e nel secondo giallo oro. Nell'acido cloridrico concentrato dapprima si scioglie, ma poco dopo si forma un precipitato d'un bel rosso minio che è il cloridrato corrispondente alla formola



Questo si può avere puro facendo passare una corrente d'acido cloridrico gassoso e secco attraverso una soluzione dell'idrazina nell'etere anidro. Però è un composto instabile. All'aria ingiallisce e, appena viene a contatto dell'alcool, si decompone in acido cloridrico e nell'idrazina.

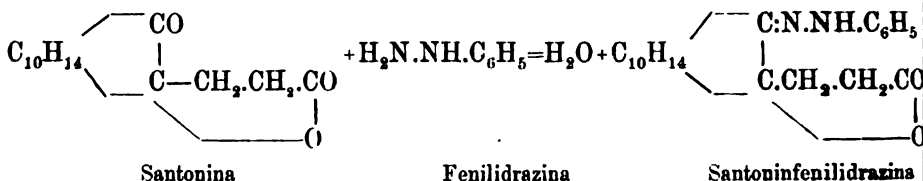
Se alla soluzione cloridrica si aggiunge del cloruro di platino, si forma un precipitato giallo chiaro, amorfo. Questo, raccolto sopra un filtro e lavato con alcool ed etere, diede il seguente risultato:

gr. 0,2528 di sostanza diedero gr. 0,0456 di platino.

Da cui in 100 parti:

trovato	calcolato per $(\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$
Pt=18,03	17,98

Questa dualità spiccante del composto idrazinico nel comportamento da lattone e da base, e il fatto che la santonina conduce pure al composto ossimico, non lasciano alcun dubbio che la eliminazione della molecola d'acqua nella combinazione della santonina con la fenilidrazina, si deve all'ossigeno chetonico ed all'idrogeno della base. Possiamo quindi rappresentare la reazione con la seguente equazione:



È bene notare che cogli acidi diluiti e concentrati fin'ora non m'è stato possibile, nelle condizioni in cui mi son messo, di potere scindere la santoninifenilidrazina nei suoi due componenti. Probabilmente questa resistenza si connette con la natura basica della sostanza, la quale del resto mostra la proprietà colorante caratteristica osservata da Bülon, cioè con acido solforico ed una traccia di acido nitrico dà una bella colorazione rosso violetta.

Ho accennato sopra che nelle acque madri acetiche del composto idrazinico non si rinviene che l'acetilfenilidrazina, la quale si separa facilmente salificando queste con idrato potassico. Raccolta su un filtro, fu cristallizzata ripetute volte dall'acqua bollente.

Ciò non ostante si mantenne giallognola. Fu allora trattata con carbone animale, e, dopo essere stata seccata a 100° in una stufa, fu sublimata in corrente di anidride carbonica sul bagno di sabbia in una storta e cristallizzata dall'etere anidro, dove a freddo è poco solubile. Si ottenne così in belle laminette lucenti e setacee, con un punto di fusione eguale a quello osservato da Fischer, cioè 128°,5.

Una determinazione di azoto mi condusse ai seguenti dati:

gr. 0. 1667 di sostanza svolsero cm<sup>3</sup> 27,3 di azoto misurati alla temperatura di 15°,7 ed alla pressione di mm. 751,75.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O
N	18,83	18,66

Nessun dubbio quindi che sia l'acetilfenilidrazina descritta da

Fischer. Ho voluto farne cenno per notare come non solo si genera per azione dell'anidride acetica o dell'acido acetico glaciale sulla fenilidrazina, ma anche nelle condizioni sopra descritte, usando l'acido acetico al 50 %.

La santonina inoltre combinasi colla fenilidrazina a temperatura ordinaria e dopo circa 30 ore, dando quasi lo stesso rendimento. Tanto alla luce diretta o diffusa, quanto al buio perfetto, si deposita la santoninifenilidrazina in bei cristalli aghiformi lunghi e finissimi, raccolti a cespugli sul fondo e sulle pareti del vaso. Quelli ottenuti al buio sono però meno colorati e molto più lucenti. Merita menzione il fatto che dopo cinque mesi di esposizione alla luce diretta, nelle acque madri acetiche rinvenni della santonina inalterata.

E questo con mia sorpresa, in quanto che m'aspettavo per lo meno la formazione dell'acido fotosantonico. Spero pertanto, cambiando le condizioni, studiare meglio l'azione della luce diretta sulla santonina in presenza della fenilidrazina con l'intendimento di stabilire qualche correlazione tra i prodotti risultanti, l'acido fotosantonico e la fotosantonina.

#### AZIONE DELL'IDROGENO NASCENTE SULLA SANTONINFENILIDRAZINA.

##### *Ipsantonina.*

Come prima prova diretta che la santoninifenilidrazina sia una idrazina bisostituita simmetrica, ho tentato l'azione dell'acido cloridrico gassoso sulla soluzione del composto in etere anidro, sperando nella formazione del nitrile, come avviene per la canfopenilidrazina studiata da Balbiano (1); però l'azione dell'acido non si limita che alla formazione del cloridrato, il quale si manifesta in forma di precipitato rosso-minio, e rimane inalterato in seno all'etere per quanto si persista a fare gorgogliare l'acido; nè dà alcun risultato la soluzione acquosa concentrata o diluita di detto acido, in quanto che col riscaldamento a lungo andare si forma una massa nerastra resinosa da cui non potei ricavare alcun costrutto.

(1) *Gazz. chim. ital.* Vol. XVI, p. 135.

Mi sono rivolto allora alla riduzione praticando il metodo di Tafel, con la speranza di potere pervenire all'amido-composto. Nelle condizioni in cui si procede per la riduzione, questo pare che non si formi, perchè l'idrogenazione non solo slega il residuo idrazinico, staccandosi così l'anilina, ma l'altro azoto va via in forma d'ammoniaca, e risulta un composto dove molto probabilmente il carbonilo siasi trasformato in metilene.

*Riduzione con amalgama di sodio.* — Grammi 10 di santoninfenilidrazina si sciolgono a caldo in circa 1500 cm<sup>3</sup> di alcool all'80 ‰, si acidifica la soluzione con acido acetico al 50 ‰, procurando di non eccedere nel bagnomaria la temperatura di 50°. La quantità di amalgama adoperata supera spesso i 500 grammi. La soluzione a poco a poco da rossa vinosa diviene gialla; allora si smette la riduzione e si distillano a pressione ridotta circa i due terzi del volume di alcool. Si continua quindi la riduzione, e di nuovo, a pressione ridotta, si distilla la maggior parte dell'alcool rimasto. Il tutto si versa in un gran volume di acqua: si forma così un precipitato biancastro che poco dopo si raggruma annerendo e si attacca alle pareti del vaso. Si travasa il liquido, se occorre, si filtra, e si agita più volte con etere, col quale si chiarisce e diviene limpido. Messa a riscaldare su b. m. in un pallone o in una capsula, s'intorbida dapprima e poscia si separano delle belle laminette incolori e lucenti che si raccolgono alla superficie del liquido, il quale, finita la separazione, ritorna limpido.

Questa sostanza cristallina viene raccolta su un filtro, e l'acqua madre acetica è resa alcalina con potassa caustica: si avverte subito e pronunziato l'odore caratteristico dell'ammoniaca. Del resto in queste acque non esiste che il solo acetato sodico.

La sostanza cristallizzata dall'alcool e seccata a 100°, fonde a 152° senza decomorsi; riscaldata al disopra del suo punto di fusione su bagno di lega metallica o di sabbia, e in corrente di anidride carbonica, sublima inalterata, dando delle belle laminette lucenti.

È insolubile in acqua, solubilissima a freddo nel benzolo ed a caldo in alcool, etere ed acido acetico.

Sottoposta all'analisi ha dato i seguenti risultati:

gr. 0,2015 di sostanza	diedero	gr. 0,5776 di CO <sub>2</sub>	e gr. 0,1473 d'H <sub>2</sub> O
„ 0,2828 „ „	„ „	„ 0,8108 „ „	„ 0,2060 „
„ 0,2486 „ „	„ „	„ 0,7139 „ „	„ 0,1831 „

In 100 parti :

	trovato			calcolato per $C_{15}H_{18}O_2$
	I	II	III	
C =	78,17	78,19	78,31	78,26
H =	8,12	8,09	8,18	7,82

Questo prodotto, cui si può assegnare quindi la formola grezza  $C_{15}H_{18}O_2$ , non differisce dalla Santonina che di un atomo di ossigeno, e di essa ricorda l'aspetto.

Propongo quindi chiamarlo *Iposantonina*.

I due prodotti rappresentati con le formole grezze, sarebbero :



Si differenzia però dalla santonina per il fatto che esposta alla luce non accenna neanche ad ingiallirsi.

L'*Iposantonina* agisce sulla luce polarizzata ed è destrorotatoria. Con una soluzione di gr. 2, 4282 in 100  $cm^3$ . di benzolo, si ebbe, adoperando un tubo lungo mm. 200, una deviazione a destra di  $1^\circ, 28$ , da cui per la riga gialla del sodio, si dedusse il potere rotatorio specifico :

$$[\alpha]_D = + 30,06$$

Lasciando evaporare lentamente le soluzioni benzoliche od eteree dell'*Iposantonina*, si ebbero dei bei cristalli, di cui il dott. L. Bucca gentilmente mi comunica quanto segue :

*Sistema trimetrico.*

Rapporto d'assi:	0, 71799	: 1 :	1, 35958
Angoli	Misurati		Calcolati
001,011 . . . .	53°,40'	. . . .	—
001,111 . . . .	66, 47	. . . .	—
111,011 . . . .	48, 12	. . . .	48°,17',26"
101,001 . . . .	62, 10	. . . .	62, 9, 48
111,010 . . . .	57, 27	. . . .	57, 35, 19

Dall'estratto etereo si elimina l'etere per distillazione; il residuo,



reso alcalino con carbonato sodico, si sottopone alla distillazione in corrente di vapore acqueo. Si ottiene così nel distillato un olio facilmente riconoscibile per anilina, sia per l'odore caratteristico, sia per le altre sue proprietà. La distillazione vien protratta fino a completa eliminazione dell'anilina. Rimane nel pallone della resina che galleggia sul liquido, e un altro composto in soluzione nel carbonato sodico, con proprietà acide, ed a cui spetta la formola  $C_{15}H_{24}O_3$ .

Per la separazione di questo si procede nel seguente modo: Si filtra il residuo alcalino per separare la resina e si acidifica con acido cloridrico diluito. Si agita reiterate volte con etere. Distillato questo, si bolle l'estratto con poca acqua, si filtra di nuovo a caldo, e dall'acqua, col raffreddamento, si separano delle squamette di lucentezza minacea. Cristallizzata questa sostanza dall'acqua, purificandola, se occorre, con carbone animale, e seccata a  $100^\circ$ ; fonde a  $152-153^\circ$ , senza decomorsi. È volatile, però non passa col vapore acqueo. Riscaldata in corrente di anidride carbonica al disopra del suo punto di fusione sublima inalterata in bei fiocchi lucenti.

È poco solubile in acqua a freddo, molto a caldo, solubilissima a freddo in etere, alcool, benzolo ed acido acetico.

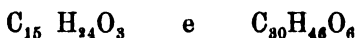
All'analisi diede i seguenti risultati:

gr. 0,2670 di sostanza diedero gr. 0,7028 di  $CO_2$ , e gr. 0,2335 d' $H_2O$   
 „ 0,2526 „ „ „ „ 0,6644 „ „ „ 0,2148 „

In 100 parti:

	I	II
C=	71,78	71,73
H=	9,71	9,44

Le formole possibili ricavate da questi dati sarebbero due:



per le quali si avrebbe:

	calcolato per	
	$C_{15}H_{24}O_3$	$C_{30}H_{46}O_6$
C=	71,42	71,71
H=	9,52	9,16

La determinazione della grandezza della molecola col metodo di Raoult parla a favore della prima. Infatti, adoperando il benzolo puro, esente di tiofene, si ha :

Concentrazione . . . gr. 2,6446	
Punto di congelamento del solvente . . . 5°, 48	
“ “ della soluzione 4, 96	
Abbassamento termometrico . . . .	0°, 16
Coefficiente d'abbassamento . . . .	0, 196

Peso molecolare = 250

Ora per la formola  $C_{15}H_{24}O_3$  si avrebbe 252, invece per  $C_{30}H_{46}O_6$  si avrebbe 502. Nessun dubbio quindi sulla formola da assegnare a quella sostanza

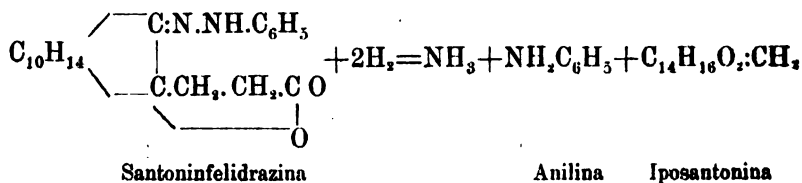
Anch' essa è attiva alla luce polarizzata ed è destrogira. Per gr. 2, 2812 di sostanza sciolti in 100cm<sup>3</sup>. di benzolo, si ebbe, con un tubo lungo mm. 199,96, una deviazione a destra di 1°.58. Da cui, per la riga gialla del sodio, si calcolò il potere rotatorio specifico:

$$[\alpha]_D = + 34,64$$

Prescindendo pertanto da questa sostanza, di cui spero fra breve completare lo studio, posso dire che mediante la riduzione, con amalgama di jodio, si generino l'Iposantonina, anilina ed ammoniacca, le quali mi autorizzano a pensare che l'azione dell'idrogeno nascente non s'è limitato solamente a scindere il residuo idrazinico nel legame dei due azoti, nel qual caso avrebbe condotto alla sola produzione di anilina e di santoninammia, ma pare che il gruppo ammido, per ulteriore addizione d'una molecola d'idrogeno, siasi staccato in forma d'ammoniaca, entrando così al posto dell'ossigeno chetonico due atomi d'idrogeno; o in altri termini: il carbonilo della santonina si è trasformato in metilene.

Conseguenza logica di ciò sarebbe di aspettarsi per il prodotto risultante la formola grezza  $C_{15}H_{20}O_3$ ; invece l'analisi dice che la sua formola è  $C_{15}H_{18}O_3$ , cioè che debba esser avvenuta una trasposizione di due atomi d'idrogeno, precisamente come nel caso degli acidi santonosio e isosantonosio del prof. S. Cannizzaro.

Talchè posso dire che la reazione sia avvenuta secondo la seguente equazione :



Nota inoltre il fatto che l'Iposantonina si separa dalle acque madri solo in seguito al riscaldamento. Credevo fosse rimasta in soluzione per la presenza dell'etere rimasto sciolto in esse, o dell'acido acetico; ma sia che si distilli l'etere nel vuoto, o si saturi l'acido con carbonato sodico, il liquido non accenna neanche ad intorbidarsi. Molto probabilmente l'Iposantonina non è un prodotto immediato della reazione, ma quello d'una trasformazione subita in seguito all'influenza simultanea del calore e degli acidi.

Riserbandomi di chiarire l'andamento della sua formazione mediante studi già iniziati, rilevo per adesso il fatto della sua solubilità negl'idrati e carbonati alcalini a caldo; a freddo si può dire che vi è insolubile.

È caratteristica per l'Iposantonina la seguente reazione :

Se si riscalda un cristallino di essa con una miscela a volumi eguali di acido solforico concentrato e cloruro ferrico molto diluito, dapprima si scioglie e poscia il liquido assume una colorazione di fior di pesco che passa gradatamente al verde malachite. La santonina è noto che nelle identiche condizioni dapprima dà una colorazione rosso intensa che passa gradatamente al porpora e infine al violetto (1).

#### *Riduzione con acido solforico e zinco.*

L'Iposantonina si ottiene pure col seguente processo : Si sciolgano gr. 20 di santoninifenilidrazina in circa 400 cm<sup>3</sup> di alcool del commercio e si versino a poco a poco da 40 a 50 cm<sup>3</sup>. d'acido solforico concentrato : l'idrazina si scioglie, colorando l'alcool in rosso vinoso. Si tratta quindi con polvere di zinco e si agita di tempo in tempo (2).

Quando lo sviluppo d'idrogeno accenna a cessare, si aggiunge

(1) David Lindo — *Journal de Pharmacie et de Chemie*, Vol. XXVII, p. 491.

(2) L'aggiunta d'una traccia di cloruro di platino fa più rapida la riduzione.

dell'altro zinco; dopo alcune ore la soluzione si scolora e assume la colorazione giallastra.

Dopo 24 ore la riduzione è completa. Si filtra per separare lo zinco, e il filtrato si versa in eccesso di acqua. Si forma così un precipitato giallo che aumenta man mano che si satura con carbonato sodico l'eccesso di acido solforico.

Raccolto su un filtro, il liquido viene agitato due o tre volte con etere per estrarre l'anilina, si acidifica leggermente e si mette a riscaldare su una capsula a fuoco diretto: l'iposantonina non tarda a separarsi in belle laminette lucenti. Se però il liquido contiene un eccesso di acido solforico, non si separano le laminette, ma dei fiocchi di struttura cristallina che non fondono più a 152°, ma a 168°, 5. Come dirò più innanzi, con la presenza dell'acido solforico in eccesso e col riscaldamento, l'Iposantonina si trasforma in un isomero affatto differente ad essa, sia per il punto di fusione che per il potere rotatorio e la forma cristallina.

Il precipitato giallo inquinato da molta resina e da carbonato di zinco si tratta a freddo con una miscela di alcool ed etere anidri, si separa dal carbonato di zinco per filtrazione, e la soluzione si mette ad evaporare nel vuoto. Man mano che l'etere si elimina, si separa della resina che si deposita sulle pareti e sul fondo del vaso; si decanta la soluzione e di nuovo si lascia evaporare nel vuoto. Si elimina così dell'altra resina. Si decanta e si ripetano le stesse operazioni finchè non si depositino al fondo del vaso dei piccoli cristalli bianchi che ingialliscono alla luce.

Fondono senza decomporsi alla temperatura di circa 235°, e sono solubili a freddo nell'alcool, e nell'etere a caldo, insolubili nei carbonati alcalini e negli acidi. Mi riservo studiare questa sostanza dopo aver completato lo studio intorno l'Iposantonina.

#### *Iso-iposantonina.*

L'Iposantonina sia che si riscaldi in presenza di un eccesso di acido solforico, sia che si precipiti con acido cloridrico o solforico dalla soluzione negli idrati o carbonati alcalini, dà una sostanza affatto differente nelle proprietà fisiche ed è pertanto isomera. Il miglior metodo per prepararla è il seguente:

Si scioglie a caldo l'Iposantonina in una soluzione di idrato di

bario satura a freddo e si acidifichi la soluzione con acido cloridrico diluito.

Si forma tosto un precipitato bianco fioccoso, che raccolto su un filtro e cristallizzato dall'alcool, si presenta in bei cristalli d'un bianco candido, talvolta lucenti e iridescenti che seccati a 100 fondono, senza decomorsi, a 168°.5.

L'Isoiposantonina, riscaldata al disopra del suo punto di fusione e in corrente d'anidride carbonica, sublima in belle laminette lucenti, senza alterarsi. Nel benzolo e nell'alcool è meno solubile dell'iposantonina, è però un poco più solubile nell'acqua bollente, da cui, col raffreddamento, talvolta cristallizza in aghetti raggruppati a denti di pettine.

All'analisi ha dato :

gr. 0,2588 di sostanza diedero gr. 0,7448 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1820 d'HO  
 " 0,4030 " " " " 1,1600 " " 0,2914 "  
 " 0,2790 " " " " 0,8028 " " 0,1978 "

In 100 parti:

trovato			calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
I	II	III	
C = 78,51	78,50	78,44	78,26
H = 7,81	8,03	7,87	7,82

Lasciando evaporare la sua soluzione benzolica o quella alcoolica, si ottennero dei bei cristalli che furono esaminati dal dott. L. Bucca. Ecco quanto gentilmente mi comunica :

" I cristalli appartengono al sistema trimetrico. Ottenuti dalla soluzione alcoolica sono piramidali, costituiti dalla piramide rettangolare, formata dai due domi [011] [101] a cui talvolta si aggiunge la piramide più ottusa, formata dai due domi [012] [102] Non è raro il caso che i cristalli siano formati esclusivamente da quest'ultima. In alcuni cristalli alla parte superiore è più sviluppata una delle due piramidi, che alla parte inferiore è meno estesa e manca totalmente, dandoci l'impressione d'un caso di emimorfismo. In pochi cristalli fu possibile osservare la piramide fondamentale [111].

I cristalli ottenuti dalla soluzione benzolica hanno un aspetto completamente differente: essi sono schiacciati secondo la faccia

di base, che manca nei precedenti: in essi inoltre manca il do-  
ma [012].

Angoli	misurati	calcolati
110,110 . . . . .	53°,23',50 . . . . .	—
101,011 . . . . .	77, 28,38 . . . . .	—
011,012 . . . . .	18, 47,42 . . . . .	18,55,14
011,011̄ . . . . .	57, 45,21 . . . . .	57,42,36
111,101 . . . . .	39, 10,45 . . . . .	39,11,49
111,101̄ . . . . .	62, 10,42 . . . . .	62,28,28
101,012 . . . . .	70, 26,26 . . . . .	70,33,57
111,012 . . . . .	46, 47,47 . . . . .	46,57,34

Sfaldatura secondo la base.

*Proprietà ottiche.* — Piano degli assi parallelo alla base, bisettrice acuta parallela all'asse y. Angolo degli assi  $2H = 65^\circ$  circa, Dispersione appena apprezzabile  $C > v$ .

L'Isoiposantonina anch'essa è attiva alla luce polarizzata, però, a differenza della Iposantonina, è levogira. Per gr. 2,0338 di sostanza sciolti in 100 cm<sup>3</sup>. di benzolo, si ebbe, con un tubo lungo mm. 200, una deviazione a sinistra di 2°.86; da cui, per la riga gialla del sodio, si calcolò il potere rotatorio specifico,

$$[\alpha]_D = -70,31$$

È solubile a caldo negli idrati e carbonati alcalini, e il suo coefficiente di solubilità è eguale a quello della Iposantonina.

Cosa siano l'Iposantonina e l'Isoiposantonina, e quali i loro prodotti di trasformazione, formeranno l'argomento d'una prossima pubblicazione. Essendo però il dott. Gucci, mediante la riduzione della Santoninossima, pervenuto agli stessi due composti da me descritti, entrambi ci siamo proposti di continuare insieme lo studio di essi. Frattanto ho creduto conveniente rendere noti questi miei primi risultati.

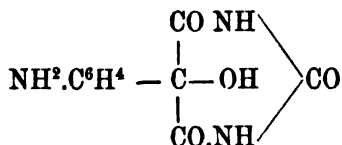
Roma — Istituto chimico della R. Università.



## Allossane e basi pirazoliche;

di GUIDO PELLIZZARI.

Questo lavoro, di cui fu fatto cenno in una nota preventiva (1), si collega alle altre ricerche da me intraprese sull'allossane ed è particolarmente in correlazione coi composti che questa sostanza forma colle amine aromatiche (2). Fu allora dimostrato come l'allossane reagisca col suo gruppo acetone sopra l'idrogeno del nucleo aromatico dell'amina, e, prendendo ad esempio l'*anilallossane*, fu data, come più probabile, la formula di costituzione:



per la qual formola il composto dovrebbe chiamarsi *fenilamintartronilurea*. Colle presenti ricerche dimostrerò che composti del tutto paragonabili a questo si ottengono colle basi pirazoliche e che ad essi devesi attribuire una analoga costituzione. Solo desideroso di portare nuovi argomenti in appoggio alle conclusioni espresse nella citata memoria, mi sono limitato allo studio di quei fatti che maggiormente a questo scopo m'interessavano, tralasciando ogni altra parte, per non invadere senza ragione il campo altrui.

### I. DERIVATI DEL FENIL-METIL-PIRAZOLONE (1. 3. 5).

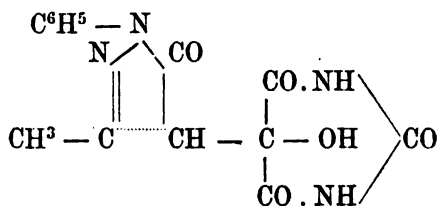
Il fenilmetilpirazolone, già ottenuto da L. Knorr (3) mediante l'etere acetilacetico e la fenilidrazina, reagisce facilmente coll'allossane, formando un prodotto d'addizione che è la

(1) *Gazz. Chim.*, 1888, p. 340

(2) *Gazz. Chim.*, 1887, p. 409.

(3) *Annalen der Chemie*, 238, p. 137.



*Fenil-metil-pirazolon-tartronilurea* (1. 2. 5. 4).

Gr. 10 di fenilmetilpirazolone furono sospesi in 50 c. c. d'acqua, e, scaldando fino all'ebullizione, furono aggiunti gr. 10 d'alossane. Seguitando a scaldare tutto si scioglie, ma dopo pochi momenti di ebollizione si depone la fenil-metil-pirazolon-tartronilurea in piccoli cristallini lucenti quasi bianchi. Essi furono raccolti alla tromba, lavati prima coll'acqua e poi coll'alcool freddo. La sostanza così ottenuta può dirsi pura; la rendita fu di grammi 17 (teoricamente 18,7). Evaporando l'acqua madre ne cristallizza un'altra piccola porzione in aghi lunghi giallastri che contengono acqua di cristallizzazione; mentre quella che si forma nell'ebollizione del liquido è anidra. Però il composto anidro, sciolto in molta acqua bollente, cristallizza coll'acqua di cristallizzazione. È assai solubile nell'alcool caldo e si depone anidra in cristalli aghiformi, bianchi, trasparenti; si scioglie bene anche nell'acido acetico, pochissimo nell'etere e nella benzina.

I. Gr. 0,225 di sostanza anidra dettero gr. 0,439 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,083 di H<sup>2</sup>O.

II. Gr. 0,243 dettero 36 c. c. d'azoto a 17° e 760<sup>mm</sup>, corrispondenti a 33,4 c. c. a 0° e 760<sup>mm</sup> = gr. 0,041957 N.

E sopra 100 parti:

	trovato		calcolato
	I	II	
C=	53,22	—	53,16
H=	4,10	—	3,79
N=	—	17,26	17,72

Cristallizzata dall'acqua ne ritiene tre molecole, come acqua di cristallizzazione, che perde nel vuoto secco.

Gr. 0,983 di sostanza seccata all'aria persero nel vuoto gr. 0.140 di H<sup>2</sup>O.

	trovato %	calcolato per 3H <sup>2</sup> O
H <sup>2</sup> O=	14,24	14,59

La reazione avvenuta può esprimersi colla seguente equazione :

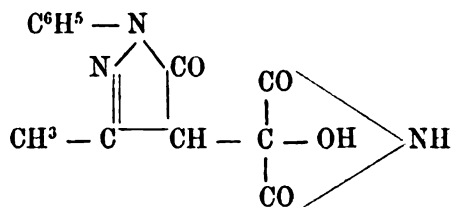


La fenil-metil-pirazolon-tartronilurea ha funzione acida e basica.

Si scioglie nell'acido cloridrico concentrato a leggero calore e per raffreddamento si depone il cloridrato. Se invece si diluisce con acqua la soluzione cloridrica, allora precipita la base libera.

Dalla soluzione ammoniacale precipita il sale argentario per aggiunta di nitrato d'argento. Nella potassa acquosa e diluita si scioglie con sviluppo d'ammoniaca e formazione della

*Fenil-metil-pirazolon-tartronilimide* (1. 3. 5. 4) :

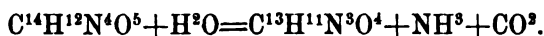


L'operazione fu eseguita sciogliendo la fenil-metil-pirazolon-tartronilurea nella potassa fredda al 20 % e lasciando in riposo la soluzione per due ore. Saturando poi con acido acetico si nota un forte sviluppo d'anidride carbonica e si separa il composto in grani giallicci, che in massa si presentano poi come una polvere amorfa. È una sostanza poco stabile e non si può cristallizzarla, perchè scaldata, anche in seno ad un solvente, si decompone parzialmente.

Gr. 0,226 di sostanza dettero 29 c. c. d'azoto a 20°,5 e 760<sup>mm</sup> corrispondenti a 27 c. c. a 0° e 760<sup>mm</sup> = gr. 0,633917 N.

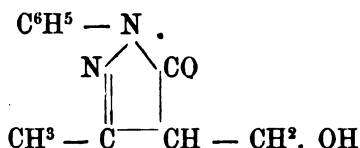
	trovato %	calcolato
N=	15,14	15,38

La reazione avvenuta può esprimersi colla seguente equazione :



analogamente a quanto fu osservato per i composti colle amine aromatiche.

*Fenil-metil-metossil-pirazolone (1.3.4.5)*



È questo il composto che si ottiene per l'azione della potassa calda sul composto precedente, o anche direttamente sulla fenil-metil-pirazolon-tartronilurea. Gr. 20 di quest'ultimo composto furono sciolti in 100 c. c. di soluzione potassica al 20 % e il liquido fu fatto bollire per due ore a ricadere. La soluzione fu saturata con anidride carbonica e quindi vi fu versato lentamente ed agitando 20 gr. di acido acetico. Si separa una polvere leggermente gialla, cristallina, la quale fu raccolta e lavata accuratamente. È insolubile nell'acqua, nella benzina e nell'etere; si scioglie nell'alcool e nell'acido acetico bollente, da cui si dcpone in piccoli cristallini riuniti in aggregati sferici. Però col riscaldamento prolungato, che occorre per sciogliere la sostanza, una parte di questa si altera, perdendo una molecola d'acqua e trasformandosi in *fenil-metil-metilen-pirazolone*, di cui sarà parlato più avanti. Trattando ripetute volte la sostanza cristallizzata con benzina fredda si toglie quest'ultimo prodotto. Il fenil-metil-metossil-pirazolone conserva ancora proprietà leggermente acide, rimanendogli un atomo d'idrogeno sostituibile nel nucleo pirazolico. Non fonde, ma verso 185° si decompone, perdendo acqua e passando quasi totalmente in fenil-metil-metilen-pirazolone.

I. Gr. 0,2586 di sostanza dettero gr. 0,6066 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,1346 di H<sup>2</sup>O.

II. Gr. 0,2521 di sostanza dettero gr. 0,593 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,1296 di H<sup>2</sup>O.

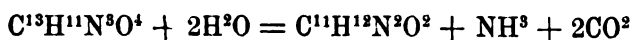
III. Gr. 0,2902 di sostanza dettero 34,9 c.c. d'azoto a 23° e 760<sup>mm</sup> corrispondenti a 32,18 c. c. a 0° e 760<sup>mm</sup> = gr. 0,040424 N.

IV. Gr. 0,2946 di sostanza dettero 35.5 c. c. d'azoto a 23° e 760<sup>mm</sup> corrispondenti a 32,7 c. c. a 0° e 760<sup>mm</sup> = gr. 0,041077 N.

E sopra 100 parti:

	trovato				calcolato
	I	II	III	IV	
C =	63,97	64,15	—	—	64,70
H =	5,78	5,70	—	—	5,88
N =	—	—	13,92	13,91	13,75

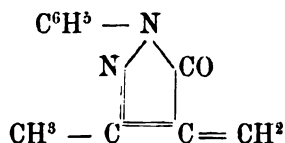
La reazione avvenuta, partendo dalla metil-fenil-pirazolon-tartronilimide, può essere espressa così:



Questo composto, bollito coll'anidride acetica, non dà il derivato acetilico, ma perde invece una molecola d'acqua. Furono fatte alcune prove di ossidazione col permanganato potassico, sperando di arrivare all'acido fenil-metil-pirazolon-carbonico. Il prodotto ottenuto era una materia scura resinosa, di difficile purificazione, per cui ne tralasciai lo studio, tanto più che a questo acido credo si possa facilmente arrivare coll'etere acetil-malonico e la fenilidrazina.

Benchè dunque la presenza del metossilo in questo composto non sia direttamente dimostrata e benchè i risultati analitici non siano di una grande esattezza, pure, tenendo conto del modo di formazione e della trasformazione in fenil-metil-metilen-pirazolone, mi sembra evidente che il composto ottenuto rappresenti veramente quello accennato dalla formula.

*Fenil-metil-metilen-pirazolone (1.3.4.5):*



Si ottiene dalla precedente sostanza per eliminazione di una molecola d'acqua. Il modo migliore di preparazione sta nello sciogliere nell'alcool il fenil-metil-metossil-pirazolone e far bollire la soluzione a ricadere per alcune ore. Nel raffreddamento cristallizza il nuovo composto in aghi lunghi, sottili, di colore giallo-aranciato.

I. Gr. 0,235 di sostanza dettero gr. 0,6072 di CO<sup>2</sup> e grammi 0,1118 di H<sup>2</sup>O.

II. Gr. 0,2497 di sostanza dettero gr. 0,6465 di CO<sup>2</sup> e grammi 0,1226 di H<sup>2</sup>O,

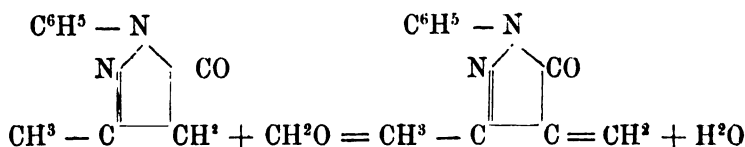
III. Gr. 0,2788 di sostanza dettero 35,8 c. c. d'azoto a 19° e 751<sup>mm</sup> corrispondenti a 35,5 c. c. a 0° e 760<sup>mm</sup> = gr. 0,04209 N.

E sopra 100 parti:

	trovato			calcolato
C =	70,45	70,61	—	70,96
H =	5,28	5,45	—	5,37
N =	—	—	15,09	15,05

Il fenil-metil-metilen-pirazolone fonde a 178° senza decomorsi. È insolubile nell'acqua; si scioglie bene nell'alcool, benissimo nella benzina; poco nell'etere. È una sostanza indifferente cogli acidi e colle basi. Il suo colore rosso aranciato è comune agli altri derivati del fenil-metil-pirazolone in cui i duo atomi d'idrogeno metileno sono sostituiti da una catena laterale bivalente (vedi la memoria di Knorr), la quale in questo caso è un altro metilene.

Questo metilene può considerarsi come il residuo dell'aldeide formica e giovandomi appunto della reazione delle aldeidi sopra il fenilmetilpirazolone studiata da Knorr, ho potuto sinteticamente ottenere il fenil-metil-metilen-pirazolone, confermando così la sua formola di costituzione. Quantità equimolecolari di *paraformaldeide* e di *fenilmetilpirazolone* polverizzati e intimamente mescolati furono, in bagno di acido solforico, rapidamente scaldati fino a 170-175°. La reazione si compie in poco tempo con sviluppo di vapor d'acqua; il liquido scuro che ne risulta fu lasciato solidificare e venne poi ripetute volte cristallizzato dall'alcool. Si ottennero così degli aghi rosso-aranciati fusibili a 178°, perfettamente identici al fenil-metilen-pirazolone ottenuto dal derivato allossanico. La reazione avvenuta è espressa così:



Se invece della *paraformaldeide*, che permette di fare la rea-

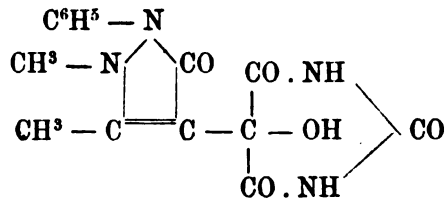


pirazolon-tartronilurea come disidratante e l'esistenza di un doppio legame è appoggiata dal colore rosso-arancione del composto. La catena allossanica ritiene in questa reazione tutto il suo azoto, che perde poi nell'azione della potassa anche fredda. Il composto è indifferente cogli acidi, ma si scioglie negli alcali.

## II. DERIVATI DELL'ANTIPIRINA (fenil-dimetil-pirazolone 1. 3. 4. 5.).

L'antipirina, la quale fu ottenuta da Knorr coll'ioduro di metile e il fenil-metil-pirazolone, non ha che un solo atomo d'idrogeno sostituibile nel nucleo pirazolico. Con esso reagisce sul gruppo acetico dell'allossane e dà la

### Antipirin-tartronilurea:



Gr. 10 d'antipirina furono sciolti in 50 c.c. d'acqua e dopo aver scaldata la soluzione, fu aggiunta la quantità equimolecolare d'allossane. Seguitando il riscaldamento, il liquido acquista prima un colore giallino, quindi leggermente rosso; però incominciando a bollire il colore rosso scompare, mentre si separano dei cristallini bianchi lucenti di antipirin-tartronilurea. Il prodotto raccolto alla tromba e lavato può dirsi puro, il rendimento fu di gr. 17.

I. Gr. 0,272 di sostanza dettero gr. 0,546 di  $\text{CO}^2$  e gr. 0,1168 di  $\text{H}^2\text{O}$ .

II. Gr. 0,2604 di sostanza dettero gr. 0,5242 di  $\text{CO}^2$  e gr. 0,1094 di  $\text{H}^2\text{O}$ .

III. Gr. 0,8576 di sostanza dettero 50,5 c.c. d'azoto a  $11^\circ$  e  $753^{\text{mm}}$  corrispondenti a 48,21 c.c. a  $0^\circ$  e  $760^{\text{mm}} = \text{gr. } 0,06056 \text{ N}$ .

E sopra 100 parti:

	trovato			calcolato
	I	II	III	
C =	54,74	54,90	—	54,54
H =	4,76	4,66	—	4,24
N =	—	—	16,93	16,96

La reazione avvenuta è espressa dalla seguente equazione :



L'antipirin-tartronilurea è un poco solubile nell'acqua bollente, assai nell'acido acetico, pochissimo nell'alcool, punto nell'etere.

Alcuni cristalli ottenuti dall'acqua ed altri dall'acido acetico allungato furono studiati cristallograficamente dall'egregio dottor Bartalini, il quale mi comunicava quanto segue :

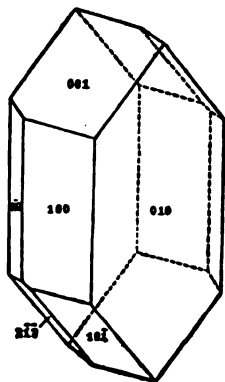
*Sistema cristallino-triclinico.*

$$a : b : c = 1,44490 : 1 : 1,15078$$

$$\alpha = 78^{\circ},37',16'', \beta = 73^{\circ},49',58'', \gamma = 85^{\circ},39',04''$$

*Forme osservate :*

$$100, 010, 001, \bar{1}\bar{1}0, \bar{1}01, \bar{2}\bar{1}2, 012 \text{ (1)}.$$



I cristalli ottenuti direttamente dalle soluzioni d'antipirina e d'allossane mescolate e lasciate a temperatura media sono leggermente giallognoli, poco trasparenti, e per lo più formati da 4 lamine, in modo da produrre un prisma vuoto.

I cristalli che si hanno dalla soluzione nell'acqua o nell'acido acetico diluito, dal composto già formato, sono più adatti ad esatte misurazioni. Sono trasparentissimi e incolori, con faccie abbastanza piane.

Quelli ottenuti dalla soluzione nell'acqua sono lamine della grandezza massima di m.m.  $8 \times 4 \times 1$  parallele a 010. Quelli avuti

(1) Simbolo determinato colle zone (001 : 010), (100 :  $\bar{2}\bar{1}2$ ).



dalla soluzione nell'acido acetico sono lamine un poco più piccole e il massimo sviluppo lo ha la faccia 100; sono spesso cristalli geminati con piano di geminazione 100.

Angoli	Trovati			Calcolati
	Media	Limiti	N.	
100 : 010	* 82°. 01'	81°.45'—82°.36'	16	—
100 : 001	* 72°. 32'	72°.20'—72°.49'	6	—
001 : 010	* 76°. 49'	76°.02'—77°.08'	8	—
100 : $\bar{1}\bar{1}0$	* 60°. 11'	59°.35'—60°.31'	8	—
$\bar{1}00$ : $\bar{1}01$	* 63°. 9'	62°.59'—63°.25'	3	—
$\bar{1}00$ : $\bar{2}12$	71°. 8'	71°.05'—71°.11'	3	71°.10'.30"

Il piano degli assi ottici emerge nell'aria facendo un angolo di 21° 30' colla normale a 010 (verso la parte negativa dell'asse  $x$ ) misurato nel piano normale all'asse delle  $z$ . Uno degli assi ottici emerge quasi in questo piano normale all'asse delle  $z$ . Altre determinazioni non sono state possibili coi cristalli finora ottenuti.

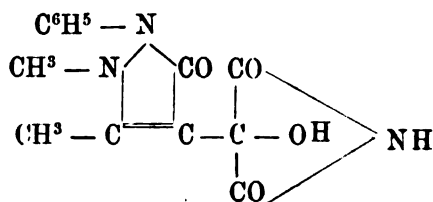
L'antipirintartronilurea si scioglie facilmente nell'acido cloridrico concentrato; ma precipita inalterata per aggiunta d'acqua. Nell'ammoniaca diluita si scioglie lentamente e da una tale soluzione, aggiungendo del nitrato d'argento, precipitano dei fiocchi bianchi, che rappresentano il sale monoargentico:



Gr. 0,6308 di sostanza seccata nel vuoto fino a peso costante dettero:

	Gr. 0,1456 d'argento	
	trovato %	calcolato
Ag = 24,50		24,71

*Antipirin-tartronilimide:*



L'antipirin-tartronilurea si scioglie nella potassa diluita (20 %) a freddo, sviluppando un'abbondante quantità d'ammoniaca. Saturando la soluzione con acido acetico si ha svolgimento di anidride carbonica e si depone una polvere bianca, cristallina che, dopo lavata, fu cristallizzata dall'alcool.

I. Gr. 0,2229 di sostanza dettero gr. 0,4774 di  $\text{CO}^2$  e gr. 0,0889 di  $\text{H}^2\text{O}$ .

II. Gr. 0,2734 di sostanza dettero gr. 0,5858 di  $\text{CO}^2$  e gr. 0,1192 di  $\text{H}^2\text{O}$ .

III. Gr. 0,2606 di sostanza dettero 32 c.c. d'azoto a  $18^\circ$  e  $762^{\text{mm}}$  corrispondenti a 29,69 c.c. a  $0^\circ$  e  $760^{\text{mm}} = \text{gr. } 0,037296 \text{ N}$ .

E sopra 100 parti:

	trovato			calcolato
	I	II	III	
C =	58,41	58,43	—	58,53
H =	4,43	4,84	—	4,52
N =	—	—	14,30	14,62

La reazione avvenuta è espressa colla equazione :

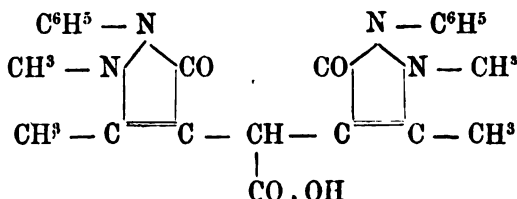


L'antipirin-tartronilimide si scioglie poco nell'acqua calda, assai nell'alcool, dal quale si depone in aghi bianchi fs. a  $258^\circ$  con decomposizione. Ha funzioni di acido e di base. Una determinazione d'argento nel sale argentico dimostrò che un solo atomo del metallo entra nel composto.

Questi due derivati allossanici dell'antipirina corrispondono perfettamente a quelli ottenuti col fenil-metil-pirazolone; una differenza si manifesta però nei successivi modi di scomposizione. Sciogliendo l'antipirintartronilimide nella potassa al 20 % e facendo bollire e ricadere per un'ora si libera una gran quantità d'ammoniaca. Saturando poi la soluzione fredda con acido cloridrico si ha sviluppo di anidride carbonica, mentre il liquido si rapprende in

una massa di aghi setacei lucenti, che sono il cloridrato dell'

*Acido-bi-antipirin-acetico* (1).



Più facilmente si arriva a questo cloridrato facendo bollire l'antipirintartronilimide coll'acido cloridrico, non troppo diluito, per poco tempo. In questo caso l'anidride carbonica se ne va col vapor d'acqua, il cloruro ammonico rimane nel liquido e il cloridrato per raffreddamento cristallizza. Raccolto alla tromba e poi cristallizzato più volte nell'acqua, perde completamente l'acido cloridrico e già durante il riscaldamento della soluzione precipita l'acido biantipirinacetico in cristallini lucenti bianchi, quasi insolubili nell'acqua. Nell'alcool si scioglie bene a caldo e si depona in prismetti fusibili, a 238° con decomposizione:

I. Gr. 0,2698 di sostanza dettero gr. 0,658 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,138 di H<sup>2</sup>O

II. Gr. 0,2494 di sostanza dettero gr. 0,609 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,1272 di HO<sup>2</sup>

III. Gr. 0,3674 di sostanza dettero 41 c.c. d'azoto a 22°,5 e 759<sup>mm</sup> corrispondenti a 37,83 c.c. a 0° e 760<sup>mm</sup>=gr. 0,04752 N

IV. Gr. 0,3516 di sostanza dettero 40 c. c. d'azoto a 22°,5 e 758<sup>mm</sup> corrispondenti a 36,8 c. c. a 0° e 760<sup>mm</sup>=gr. 0,046228 N e sopra 100 parti:

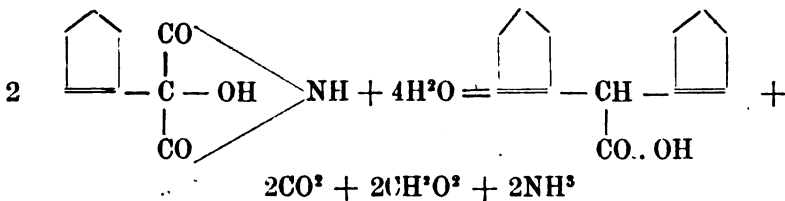
	trovato				calcolato per C <sup>24</sup> H <sup>24</sup> N <sup>4</sup> O <sup>4</sup>
	I	II	III	IV	
C =	66,51	66,59	—	—	66,66
H =	5,68	5,63	—	—	5,55
N =	—	—	12,93	13,11	12,96

Oltre l'acido biantipirinacetico, anidride carbonica e ammoniaca si forma in questa decomposizione anche dell'acido formico. Per

(1) Nella nota preventiva assegnai a questo composto la formula scempia C<sup>12</sup>H<sup>12</sup>N<sup>2</sup>O<sup>2</sup> col nome di *formilantipirina*, non avendo allora dati sufficienti per stabilirne la costituzione in un modo sicuro.

assicurarmi di ciò feci la decomposizione dell'antipirintartronilimide coll'acido solforico diluito (20 %) in un matraccino con acqua col refrigerante.

L'acqua che distilla ha reazione acida, riduce il nitrato d'argento, il nitrato mercurioso, il cloruro mercurico, l'ossido giallo di mercurio, dà a freddo lo specchio d'argento col nitrato d'argento aggiunto di potassa e di ammoniaca, si colora in rosso col cloruro ferrico. Queste reazioni stabiliscono a piena evidenza la produzione di acido formico. Insieme al vapor d'acqua e all'acido formico si svolge l'anidride carbonica e nel matraccino rimane il solfato d'ammonio ed il solfato dell'acido biantipirinacetico, che per raffreddamento cristallizza in una massa compatta di lunghi aghi setacei. La reazione può dunque esprimersi colla seguente equazione:



Da questa equazione apparisce dunque che dall'antipirintartronilimide si separano, nell'azione della potassa o degli acidi diluiti, due atomi di carbonio, uno sotto forma di acido formico, l'altro come anidride carbonica.

Per avere una conferma di ciò, ho tentato di dosare quantitativamente l'anidride carbonica sviluppata. La determinazione fu fatta coll'apparecchio e col processo descritti dal professore Roster nelle sue ricerche sopra l'acido carbonico nell'aria (1).

Gr. 1,682 di antipirintartronilimide furono decomposti con 20 c. c. di soluzione potassica al 20 % e dettero 163 c. c. di CO<sup>2</sup> misurati a 13° e 748<sup>mm</sup> che corrispondono a 134,14 c. c. a 0° e 760<sup>mm</sup> ossia gr. 0,25354 di CO<sup>2</sup>; e sopra 100 parti:

trovato	calcolato a seconda dell'equazione
CO <sup>2</sup> = gr. 15,05	gr. 15,30.

(1) G. Roster. *L'acido carbonico dell'aria e del suolo di Firenze.* — Pubblicazione dell'Istituto di studj superiori. — Firenze 1889.

In quanto poi alla costituzione dell'acido biantipirinacetico le reazioni ed i composti che verranno descritti più avanti ne daranno pienamente ragione.

*Cloridrato biantipirinacetico*:  $C^{24}H^{24}N^4O^4, 2HCl + 2H^2O$ . Sciogliendo l'acido biantipirinacetico nell'acido cloridrico concentrato e caldo si ottengono per raffreddamento degli aghi sottili setacei, che furono raccolti, lavati con poca acqua e seccati sulla calce.

Gr. 0,579 di sostanza persero a 100° gr. 0,0374 di  $H^2O$

Gr. 0,1938 „ dettero col metodo di Volhard gr. 0,02485 di Cl corrispondenti 7 c. c. di soluzione  $\frac{AgNO^3}{10}$  consumata; e sopra 100 parti:

trovato	calcolato
$H^2O = 6,49$	6,65
Cl = 12,81	13,12

Questo cloridrato, perdendo acido cloridrico per successive cristallizzazioni, potrà certamente fornire anche un composto con una sola molecola di acido cloridrico. Così esso si trova nel

*Cloroplatinato*:  $(C^{24}H^{24}N^4O^4.HCl)^2PtCl^4$ , che fu ottenuto sciogliendo il cloridrato nell'alcool in cui è molto solubile ed aggiungendo cloruro platinico. È una polvere cristallina rosso bruna.

Gr. 0,328 di sostanza seccata nel vuoto dettero gr. 0,0520 di platino.

trovato %	calcolato
Pt = 15,85	15,26

*Solfato*:  $C^{24}H^{24}N^4O^4.SO^4H^2$  cristallizza in lunghi aghi setacei poco solubili nell'acqua fredda.

Gr. 0,475 di solfato secco dettero gr. 0,2075 di  $SO^4Ba$  corrispondenti a gr. 0,0293 di S.

trovato %	calcolato
S = 6,17	6,03

L'acido nitrico concentrato scioglie l'acido biantipirinacetico, ma riscaldando la soluzione fino all'ebullizione avviene una reazione

energica con sviluppo di vapori rossi e di anidride carbonica. Aggiungendo acqua si depongono dei piccioli cristallini gialli fs. 273° di *nitroantipirina*, identica a quella descritta da Knorr.

Gr. 0,374 di sostanza dettero 59 c.c. d'azoto a 22° e 757,7<sup>mm</sup> corrispondenti a 54,41c.c. a 0° e 760<sup>mm</sup>=gr, 0,068349 N.

trovato %	calcolato C <sup>11</sup> H <sup>11</sup> N <sup>3</sup> O <sup>3</sup>
N = 18,27	18,03

Anche l'antipirin-tartronilurea e l'antipirintartronilimide danno nitroantipirina coll'acido nitrico.

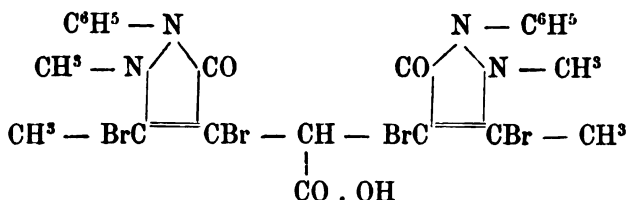
*Biantipirin-acetato baritico*: (C<sup>24</sup>H<sup>23</sup>N<sup>4</sup>O<sup>4</sup>)<sup>2</sup>Ba. Si ottiene sciogliendo l'acido nell'idrato baritico, togliendo l'eccesso di barite coll'anidride carbonica, bollendo, filtrando ed evaporando il liquido a secchezza. Si presenta in croste trasparenti solubilissime nell'acqua e deliquescenti.

Gr. 1,456 di sostanza seccata a 125° dettero gr. 0,3416 di SO<sup>4</sup>Ba corrispondenti a gr. 0,20089 Ba

trovato %	calcolato
Ba = 13,79	13,75

Tentai di preparare l'acido biantipirinacetico mediante l'azione dell'antipirina sull'acido gliossilico oppure sull'etere bicloracetico; le prove fatte non mi dettero però il risultato cercato.

*Acido tetrabromo-bi-antipirin acetico.*



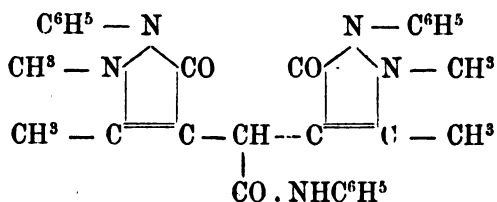
Si sa che il nucleo antipirinico permette l'addizione di due atomi di bromo aprendosi il doppio legame; era quindi probabile che questa proprietà dovesse ritrovarsi anche nell'acido biantipirinacetico. Infatti, sciogliendo la sostanza nell'acido acetico glaciale ed aggiungendo una soluzione di bromo nell'acetico, il liquido s'intorbida, separandosi una materia semifluida, che dopo un certo

tempo cristallizza. I cristalli furono raccolti e lavati con acido acetico: sono piccoli aghetti gialli fs. a 149-151° con decomposizione, poco solubili nell'acido acetico: coll'acqua si decompongono. Fu dosato il bromo col metodo di Volhard.

Gr. 0,3310 di sostanza consumarono 17,47 c. c. di  $\frac{\text{AgNO}_3}{10}$  corrispondenti a bromo gr. 0,1396.

trovato %:	calcolato
Br = 42,22	42,55

*Bi-antipirin-acetamide.*



Si ottiene scaldando per 2-3 ore in un palloncino a ricadere l'acido biantipirinacetico coll'anilina. Si svolge acqua e si ha un liquido denso giallo-bruno, il quale si rapprende in una massa solida, se l'anilina non era troppo in eccesso.

Il prodotto si scioglie in pochissimo alcool e si aggiunge una certa quantità di etere. Dopo un po' di tempo si depongono alle pareti del vaso delle piccole agglomerazioni rotonde di cristallini aghiformi e bianchi, che furono raccolti e cristallizzati dall'alcool.

I. gr. 0,262 di sostanza dettero gr. 0,6816 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1478 di  $\text{H}_2\text{O}$

II. gr. 0,2522 di sostanza dettero gr. 0,6560 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1340 di  $\text{H}_2\text{O}$

e sopra 100 parti:

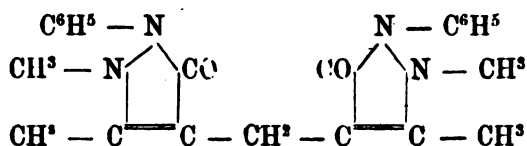
trovato		calcolato
I	II	
C = 70,95	70,93	71,00
H = 6,25	5,90	5,72

Quest'anilide fonde a 237°; è molto solubile nell'alcool, pochissimo nell'acqua, nella benzina e nell'etere. Si scioglie benissimo

negli acidi, non si scioglie nella potassa fredda, ma a caldo lentamente si decompone nei componenti.

Nel liquido etereo, dal quale fu separata l'anilide si trova in piccola quantità della metilenbiantipirina, che proviene dall'acido biantipirinaacetico per perdita di anidride carbonica, come sarà detto subito.

*Metilen-bi-antipirina.*



Scaldando l'acido biantipirinaacetico in bagno di acido solforico a 240-250° fino a che si noti sviluppo di anidride carbonica, si ottiene un liquido scuro, il quale solidifica per raffreddamento.

Questo prodotto fu cristallizzato varie volte dall'alcool, decolorandolo con un poco di carbone animale. Si ottiene così la metilen-biantipirina in bei cristalli trasparenti, bianchi, i quali contengono una molecola d'acqua di cristallizzazione, che perdono completamente a 130° e che riprendono rapidamente all'aria umida. La sostanza idratata fonde rigonfiandosi fra 155-165°, mentre quando è anidra fonde tranquillamente a 179°.

I. gr. 1,264 di sostanza seccata all'aria persero a 130° gr. 0,0556 di H<sup>2</sup>O.

II. gr. 0,2576 di sostanza dettero gr. 0,6426 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,1452 di H<sup>2</sup>O.

III. gr. 0,3242 di sostanza dettero gr. 37,5 c.c. d'azoto a 21°, 5 e 760<sup>mm</sup> corrispondenti a 34,75 c.c. a 0° e 760<sup>mm</sup> = gr. 0,04365 N.

E sopra 100 parti :

	trovato			calcolato
	I	II	III	
H <sup>2</sup> O =	4,39	—	—	4,43
C =	—	68,03	—	67,98
H =	—	6,27	—	6,40
N =	—	—	13,46	13,79



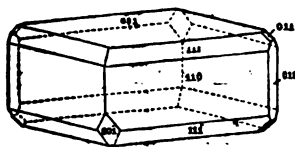
La metilen-biantipirina si scioglie bene negli acidi, ma è insolubile nelle basi. Si scioglie bene nell'alcool, nella benzina e nell'acido acetico, pochissimo nell'acqua e nell'etere. Alcuni cristalli ottenuti dall'alcool furono studiati dal dott. Bartalini, il quale mi comunicava quanto appresso:

Sistema cristallino monoclinico.

$$a : b : c = 0,83328 : 1 : 0,80173; \beta = 87^{\circ}, 3', 2''$$

forme osservate:

$$001, 010, 110, 011, \bar{2}01, 111, \bar{1}11, \bar{2}21$$



Cristalli vitrei, trasparenti, molto sviluppati secondo (001), ed alcuni anzi sono lamine sottilissime parallele a questa faccia. L'angolo calcolato per lo spigolo (001 : 111) è molto lontano dalla media, e però si potrebbe sostituire al simbolo (111) l'altro: (13. 13. 14) che darebbe un angolo calcolato di  $47^{\circ}, 56', 36''$ ; ma per la grande variabilità di questo spigolo ho creduto meglio di lasciare il simbolo 111. Tanto più che in alcuni cristalli che non danno misure attendibili per la maggior parte delle altre forme, si trova, per questo spigolo, un angolo molto vicino a questo calcolato per 111.

Anche a 011 si potrebbe sostituire altro simbolo: ma non ho creduto di aver dati sufficienti per far ciò, avendo trovato sempre molto piccola questa faccia, e due sole volte tale da consentire buone misurazioni. Della forma  $\bar{2}21$  non ho potuto fare nessuna misurazione, per la estrema piccolezza delle faccie, ed ho calcolato il simbolo solo perchè si trova nelle due zone (010 :  $\bar{2}01$ ), (001 :  $\bar{1}10$ ).

Angoli	Trovati			Calcolati
	Media	Limiti	N.	
001 : 110	*87°.44'	86°.41'—87°.51'	22	—
110 : $\bar{1}10$	*100°.28'	100°.13'—100°.46'	5	—
001 : $\bar{1}11$	*52°.46'	52°.06'—53°.12'	24	—
001 : 111	48°.10'	47°.02'—48°.44'	18	50°.00'.00"
001 : 011	39°.38'	39°.32'—39°.45'	2	38°.41°.00"
001 : $\bar{2}01$	65°.27'	64°.31'—66°.05'	5	64°.52°.50"

La grandissima fragilità e piccolezza di questi cristalli non mi ha permesso di fare nè lamine, nè prismi per le determinazioni ottiche.

Solo ho potuto determinare l'indice di rifrazione  $\beta = 1,6487$  (luce Na) dal prisma ottico  $00\bar{1} : \bar{2}01$ . Da questo prisma avrei potuto determinare anche gli altri due indici di rifrazione principali, la posizione degli assi di elasticità e degli assi ottici; ma appunto i cristalli che hanno la faccia  $\bar{2}01$  sono tutti geminati seconda 001.

Uno degli assi ottici emerge sulla faccia 001 e fa un angolo di 22° 30' (media di 4 letture) misurato nell'aria, colla normale a questa faccia, verso la parte positiva dell'asse delle x.

Ed è per mezzo di quest'angolo, del  $\beta$ , e dell'estinzione sulla 010 che fa un angolo di 51°,37' colla normale a 001 (misurato pure verso la parte positiva del clinoasse) che ho potuto calcolare l'angolo vero degli assi ottici  $2V=76,23 \frac{1}{2}$ . Tutto ciò è stato misurato colla luce del Na (riga D). Dispersione assiale debole,  $\rho < \nu$ . Biri-frazione energica.

La metilen-biantipirina ho potuto preparare sinteticamente servendomi della reazione della *formaldeide sull'antipirina* e confermando così la sua formula di costituzione. La formaldeide fu preparata secondo le indicazioni di Loew (1) e la soluzione ottenuta (conteneva 19 % di formaldeide) fu fatta reagire coll'antipirina, aggiungendo acido cloridrico concentrato e facendo bollire per qual-

(1) *Journ. für prakt. Chem.* (2) 33,321,

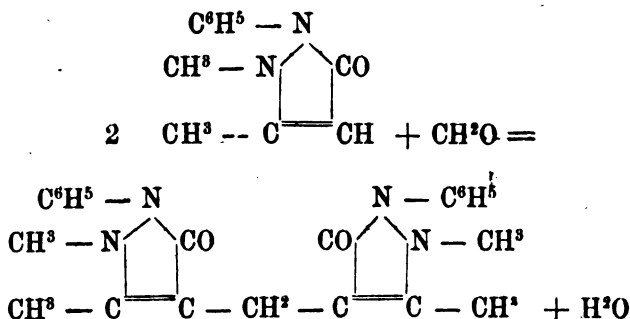
che minuto. Il liquido si colora in giallo; saturandolo coll'ammoniaca precipita la metilen-biantipirina, la quale, lavata e cristallizzata dall'alcool, si mostra perfettamente identica a quella ottenuta dall'acido biantipirinaacetico.

Gr. 0,260 di sostanza seccata all'aria dettero gr. 0,6482 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,1528 di H<sup>2</sup>O.

E sopra 100 parti :

trovato	calc. : C <sup>13</sup> H <sup>14</sup> N <sup>4</sup> O <sup>3</sup> . H <sup>2</sup> O
C = 67,99	67,98
H = 6,52	6,40

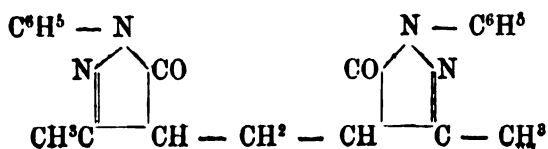
La reazione avvenuta è perfettamente confrontabile a quella della aldeide benzoica e antipirina descritta da Knorr e può esprimersi colla seguente equazione :



A questa metilen-biantipirina sono poi potuto arrivare sempre per sintesi anche partendo dal *fenil-metil-pirazolone* e *aldeide formica* ed ecco qui quel secondo modo di reazione del fenilmetilpirazolone coll'aldeide, di cui aveva fatto cenno nella sintesi del *fenilmetilpirazolone*.

Sciogliendo il fenilmetilpirazolone nella soluzione di formaldeide aggiunta di acido cloridrico concentrato e facendo bollire per pochi minuti, si forma per una reazione analoga a quella più avanti descritta, il

*Metilen-bi-fenilmetilpirazolone:*



il quale per raffreddamento del liquido si separa come cloridrato in aghetti sottili setacei, poco solubili nell'acqua fredda, ma solubili nell'acqua acidulata. Saturando una tale soluzione con ammoniaca, precipita la base libera in forma di una polvere bianca amorfa. Si scioglie facilmente nell'alcool, nella benzina e nell'acido acetico; ma anche da questi solventi si depone come polvere amorfa. Si presta quindi assai male alla purificazione e perciò i valori analitici, non sono di una grande esattezza.

I. Gr. 0,7396 di sostanza seccata all'aria dettero a 100<sup>o</sup> gr. 0,050 di H<sup>2</sup>O

II. Gr. 0,2350 di sostanza seccata all'aria dettero gr. 0,1348 di H<sup>2</sup>O e gr. 0,5664 di CO<sup>2</sup>.

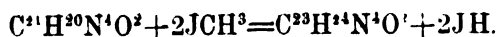
E sopra 100 parti :

trovato	calc. per C <sup>21</sup> H <sup>20</sup> N <sup>4</sup> O <sup>2</sup> +1 1/2 H <sup>2</sup> O
H <sup>2</sup> O = 7,74	6,98
C = 65,73	65,12
H = 6,37	5,94

Sopra questo composto facendo agire l'ioduro di metile, si ottiene la trasformazione dei due nuclei di fenilmetilpirazolone in nuclei antipiridinici e si forma così la metilenbiantipirina, perfettamente identica a quella preparata cogli altri due metodi.

In tubo chiuso furon riscaldate per 3-4 ore a 130<sup>o</sup> parti eguali di *metilen-bi-fenilmetilpirazolone*, ioduro di metile e alcool metilico. Aperto il tubo fu versato il liquido in un bicchiere diluendolo con acqua solforosa per decolorarlo, e quindi fu fatto bollire per scacciare l'alcool e l'eccesso di ioduro di metile. Aggiungendo potassa si separò un olio un po' colorato, che poi lentamente cristallizzò.

Questa sostanza, raccolta e spremuta fra carta, fu cristallizzata dall'alcool acquoso, decolorandola col carbone animale. Così si ottennero cristalli trasparenti identici a quelli della metilenbiantipirina ottenuta per altra via. La reazione avvenne dunque nel modo normale :



Dopo questa esposizione di fatti e di reazioni, mi sembra che la costituzione dei prodotti di addizione dell'alossane colle basi

pirazoliche e quindi anche con quelle aromatiche sia chiaramente dimostrata. L'allossane dunque, benchè abbia funzione acetonica, si comporta colle basi in un modo tutto differente dagli altri acetoni e dalle aldeidi e per il facile smembramento della catena allossanica può questa reazione essere resa utile per ottenere corpi, ai quali sarebbe assai difficile di arrivare per altra via. Non credo quindi che sarà privo di un certo interesse riprendere ora lo studio dei composti colle basi aromatiche, per arrivare con essi possibilmente agli acidi corrispondenti al biantipirinaacetico ed estendere poi questa reazione alle basi pirazoliche che non contengono il gruppo carbonile CO o ad altri nuclei, come sarebbero per esempio le gliossaline e gli indoli.

Firenze, Marzo 1889. Istituto di Studi superiori.

---

**Metodo semplice e sensibilissimo per la ricerca  
del Mercurio nei liquidi organici e soprattutto nelle Urine;**

**Nota del Dott. EUGENIO BRUGNATELLI.**

Assistente di Materia Medica nella R. Università e Medico  
nell'Ospedale Civico di Pavia.

---

Due anni or sono facendo il mio lavoro "*Il calomelano quale diuretico*", (1) trovai non facili ad eseguirsi, complicati troppo, i metodi proposti in quest'ultimo quarto di secolo per la ricerca del mercurio nei liquidi organici.

Questi metodi, riassunti pressochè tutti nella "*Zeitschrift f. anal. Chemie di Fresenius*", coll'abituale esattezza di questo celebre chimico, riescon in pratica anche pericolosi, potendo dare, per le facilissime inquinazioni dei reattivi e degli strumenti che richiegono, falsi risultati. Ed in questi, per le dette ragioni, non sarà

(1) Annali Universali di Medicina 1837.

difficile che incorra spesso il medico, che non ha nè può tenere continua abitudine di quelle analisi chimiche lunghe e complesse.

Non mi sembrano dunque consigliabili al medico i processi di ricerca che richieggon la distruzione delle sostanze organiche come ad esempio il processo di Ludwig modificato da Fürbringer, Paschkis e Lehmann, difficile e non troppo sicuro (1).

Sono pure complicati e pericolosi i metodi basati "sulla dialisi", o sulla fissazione del mercurio volatilizzato sopra lamina o capsula d'oro.

I metodi elettrolitici di Smithson, metodi di van den Broek o Schneider, di Magencon e Bergeret o non son molto sensibili o fanno perder mercurio dovendosi scaldare i metalli per asciugarli; presentano anche il difetto, che le sostanze organiche volatilizzano insieme al mercurio, quando questo viene evaporato nel tubo in cui si riconosce poi collo jodio: è anche difficile aver la certezza che i metalli da usare siano puri.

Per caso, nello scorso inverno, lessi una osservazione di Barfoed (2).

Barfoed, dopo aver esposti i varî tentativi da lui fatti per determinare se nel precipitato prodotto nei sali mercuriosi colla soda havvi mercurio metallico, dice a metà della pagina 461: "ma quello che non era riuscito coll'oro metallico riuscì rapidamente e facilmente usando il suo cloruro, poichè una soluzione acquosa di questo assorbe i vapori di mercurio, così come l'acido solforico assorbe il vapor acqueo. Il cloruro d'oro viene ridotto formandosi del cloruro di mercurio e dell'oro metallico. Si può usare tanto il cloruro d'oro quanto il cloridrato di cloruro d'oro; però non deve contenere acido nitrico per esser reattivo sensibile. Io usava ordinariamente una soluzione di cloruro d'oro contenente l'1 % di oro". È in base a questa osservazione che io propongo il metodo seguente.

\* \* \*

Prendonsi 50-100 c. c. o anche più, del liquido in cui si vuol svelare il mercurio; s'acidifican con alcune gocce di acido clori-

(1) Le modificazioni non han rimediato tali difetti.

(2) Barfoed Tradotto da Petersen: Ueber das Verhalten der Quecksilber oxidsalze gegen Natron und Ammoniak, Journal f. praktische Chemie n. F. XXXVIII 441-472.

drico, si metton in una bottiglia insieme a fili di rame o a polvere di rame.

Portasi allora la bottiglia sopra una fiamma o meglio a bagno maria; si eleva la temperatura del liquido fino a 50-60°. Ottenuta questa temperatura si leva la bottiglia e se ne agita il contenuto per circa cinque minuti. Così si determina la precipitazione del mercurio sul rame.

Notisi che il portar il liquido a 50-60° non è indispensabile, poichè la precipitazione del mercurio sul rame avviene anche a freddo: però il calore la agevola e rende il metodo spiccio, poichè tenendo il liquido a temperatura ordinaria sarebbe prudente agitarlo al meno per un quarto d'ora a mezz'ora.

Precipitato il mercurio sul rame occorre svelarlo, ed a ciò serve appunto benissimo il cloruro d'oro.

Lavasi dunque il rame con acqua distillata due o tre volte; decantata l'acqua, mettesi il rame in capsulina di vetro. In questa si colloca allora, o sopra i fili di rame o accanto ad essi un frammento di porcellana portante una goccia della soluzione all' 1 p. 100 (o anche meno) di cloruro d'oro.

Chiudesi la capsulina arrovesciandovi entro un vetro d'orologio, la si riscalda a bagno maria. Per l'azione del calore si svolgono allora subito i vapori di mercurio e da essi il cloruro d'oro viene ridotto. Sopra la bianca porcellana rimangono linee, macchie, circoli violetti-bleu d'oro precipitato in stato di finissima divisione, od anche oro lucente in caso di grande quantità di mercurio. Così, formandosi del cloruro di mercurio, viene ridotto l'oro in stato d'estrema suddivisione.

Questo metodo di ricerca del mercurio è sensibilissimo ( $\frac{1}{10}$  di milligr. p. litro) e deve esser quindi usato colle seguenti cautele.

1.° Il rame in truccioli, in tornitura od in polvere deve esser calcinato fortemente e lungamente, poi ridotto mediante l'idrogeno. È facile averlo in tale stato dalle fabbriche di prodotti chimici, ed anche facilmente si può così preparare. Lo si tenga poi in vasi chiusi, e da questi lo si tragga, quando occorre, con pinzetta ben pulita, (molto bene si puliscono le pinzette che han punte di platino o d'avorio, e sono quindi le più convenienti per prender il rame nel caso qui indicato).

2.° Gli utensili da usarsi debbon esser perfettamente puliti. I

frammenti di porcellana occorre lavarli in acido cromatico prima, in acqua distillata poi e quindi calcinarli fortemente; così, distrutti le sostanze organiche, si conservan in vaso chiuso dal quale si tolgon poi, come il rame, con pinze ben pulite.

Si potrebbe, trascurando le cautele di cui ora dissi, aver la riduzione del cloruro d'oro anche da rame dibattuto in liquido privo di mercurio. La reazione sarebbe in tal caso provocata dal rame inquinato da mercurio o da sostanze riducenti, ovvero anche dalle sostanze organiche contenute nel frammento di porcellana.

Col metodo che ho esposto feci moltissime esperienze adoprando ora l'acqua distillata o liquidi organici privi di mercurio (prove in bianco) ora soluzioni allungatissime di sublimato in acqua distillata o urina; ora urine provenienti da ammalati che avevan preso mercuriali o cui era stato iniettato il calomelano. Ottenni sempre in meno di mezz'ora soddisfacenti risultati: nessuna riduzione di oro facendo prove "in bianco", riduzione adoprando tanto le soluzioni allungatissime di sublimato ( $\frac{1}{10}$  di milligr. p. litro) quanto le urine indicate. Il rame abbandona con molta facilità il mercurio. Infatti, ripetendo la prova con rame che aveva già dato segno evidente di contenere mercurio non ottenni, salvo in rarissimi casi, nuova riduzione di oro. La sostanza organica che inquina il rame sbattuto coll'urina e quindi lavato non si volatilizza a bagno maria; non si producon quindi gli inconvenienti che si verifican con i metodi, nei quali occorre volatilizzare il mercurio entro tubo di vetro. Di ciò è prova il fatto che da rame dibattuto in urina priva di mercurio non ebbi mai riduzione del cloruro d'oro.



**Azione della metilammina sugli eteri maleico e fumarico.**  
**Nota di G. KÖRNER ed A. MENOZZI.**

In una Nota preliminare inserita nei Rendiconti del R. Istituto lombardo di scienze e lettere (28 aprile 1887) facemmo conoscere una reazione che consiste nell'addizionare gli elementi dell'ammoniaca agli eteri bietilici degli acidi fumarico e maleico, che perdono in tal modo la doppia legatura e si trasformano nel medesimo aspartato bietilico inattivo, dal quale ottenemmo per successive trasformazioni le due asparagine attive, levo- e destro-gira, a quantità uguali. Corredammo quelle nostre affermazioni coi relativi dati analitici e colla descrizione di alcuni prodotti secondari, e nell'annunziare di ritenere la reazione di natura generale, ci riservammo di applicarla ad altre sostanze non sature da un lato; e sostituendo dall'altro l'ammoniaca con basi primarie e secondarie. Nell'esecuzione di questo programma abbiamo trovato una completa conferma dei nostri concetti. Ora siamo in grado di riferire i risultati ottenuti facendo agire la metilammina sugli eteri fumarico e maleico.

**I. ETERE MALEICO E METILAMMINA.**

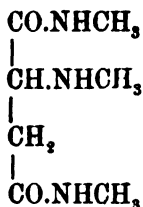
Scaldando maleinato dietilico con soluzione alcoolica di metilammina in tubi chiusi alla temperatura di 105-110° C., ottengono due prodotti il cui rapporto varia a seconda della concentrazione e quantità di metilammina ed eziandio a seconda della durata del riscaldamento. Uno è solido e cristallizza dalla miscela; l'altro è liquido e resta disciolto. Impiegando per 12 gr. di maleinato dietilico 50 c. c. di soluzione alcoolica di metilammina del 33 % e scaldando per 8-10 ore, il contenuto del tubo è costituito da una massa solida aghiforme imbevuta di una soluzione della seconda sostanza; la quale ultima si ottiene invece in preponderanza impiegando soluzione meno concentrata di metilammina (25 % e nel rapporto di 35 c. c. per 12 gr. di etere) e scaldando per 4 o 5 ore soltanto. La sostanza solida è la di-metilammide dell'acido metilammido-succinico, ossia dell'acido melilaspartico; la liquida è l'etere bietilico del medesimo acido. Per sepa-

rarle si raccoglie su rete di platino il contenuto dei tubi, dopo averlo addizionato con parecchi volumi di etere; si elimina il liquido per aspirazione. Il residuo solido lavato con etere, sciolto nell'alcool assoluto e tiepido, dà una soluzione che per raffreddamento sotto una campana con calce deposita cristalli aghiformi della di-metilammide. Il liquido alcoolico-etereo separato dalla sostanza solida dei tubi, lo si libera dall'etere e dall'alcool per distillazione, il residuo si scioglie nell'acqua e si estrae la soluzione avuta più volte con etere, che scioglie il metil-aspartato bietilico e lo lascia per distillazione allo stato impuro, mentre nell'acqua rimangono quantità notevoli della predetta di-metilammide, che non si può ricavare se non in parte alterata, e che si utilizza più convenientemente trasformandola in acido metil-aspartico come si dirà fra breve.

#### DI-METILAMMIDE METIL-AMMIDO-SUCCINICA O METIL-ASPARTICA.

Il prodotto ottenuto e purificato come è detto sopra, si presenta sotto forma di lunghi aghi bianchi, solubilissimi nell'acqua, molto solubili nell'alcool e pressochè insolubili nell'etere assoluto. Le soluzioni acquosa ed alcoolica hanno reazione fortemente alcalina; riscaldate svolgono lentamente metil-ammina, diventando alla lunga neutre ed infine acide, e contenenti allora acido metilammido metil-succinammico come prodotto principale, ed un'altra sostanza della composizione della metilammide dell'acido metil-aspartico.

La sostanza in base ai dati analitici ha la composizione  $C_7H_{15}N_3O_2$  e per la sua genesi e per le trasformazioni possiede la costituzione:



gr. 0,1567 di sostanza hanno dato c.c. 33 di azoto a 19° e 743 mm.

trovato  
N % 23,61

calcolato per  $C_7H_{15}N_3O_2$   
24,29

Il composto, fatto bollire con acqua di barite impiegata in eccesso, svolge due terzi dell'azoto che contiene, sotto forma di metilammina dando il sale baritico dell'acido metilaspatico:

gr. 2,4999 di sostanza diedero gr. 0,8742 di metilammina, ossia trovato p. c. 34,97 invece di 35,83 calcolato

**ACIDO METILAMMIDO METIL-SUCCINAMMICO (DIMETIL-ASPARAGINA).**

Riscaldando la soluzione acquosa della dimetilammide precedente a bagno maria, mantenendo costante il volume del liquido col sostituire l'acqua che si evapora man mano, dopo più giorni il liquido, perdendo metil-ammina, acquista reazione acida, e depone dopo moderata concentrazione una piccola quantità di scaglie poco solubili nell'acqua fredda, che si separano per filtrazione e il liquido per successiva concentrazione si rapprende in una massa solida, colorata più o meno in rosa. Questa ricristallizzata ripetutamente da alcool diluito bollente, fornisce delle lamine incolori, elastiche, sottili e splendentissime, untuose al tatto. La loro soluzione acquosa è debolmente acida, e non devia il piano della luce polarizzata. La sostanza è anidra, riscaldata al tubetto ingiallisce verso 215° e fonde a 291°.

L'analisi ha dato i seguenti risultati:

gr. 0,2305 di sostanza diedero c. c. 34,7 di azoto a 13° e 757 mm.

trovato	calcolato per $C_6H_{12}N_2O_3$
N % 17,71	17,50

La dimetilasparginina si combina sia cogli acidi che colle basi. Dei sali che così si hanno, abbiamo preparato il nitrato ed il sale di rame.

Il nitrato ottenuto collo sciogliere la dimetilasparginina nella quantità equimolecolare di acido nitrico, del 12 % circa, si depone in cristalli bianchi prismatici, costituiti dal nitrato; contengono una molecola di acqua di cristallizzazione. Si alterano a 82-83°.

gr. 0,2007 di sostanza hanno dato c.c. 29,2 di azoto e 10° e 760 mm. di pressione corrispondente a N % 17,41.

gr. 0,9680 perdettero a 65-70° gr. 0,0762 di acqua, ciò che dà acqua % 7,87.

calcolato per  $C_6H_{12}N_2O_3 \cdot NO_3 H + H_2O$

N %	17,42
H <sub>2</sub> O %	7,46

Il sale di rame fu preparato con dimetil-asparagina e idrossido di rame. È molto solubile nell'acqua, dando un liquido di color bleu intenso che concentrato opportunamente, depono talvolta prismi e più sovente mamelloni di color azzurro chiaro contenente 2 mol. di acqua.

gr. 0,1914 di sostanza anidra hanno dato gr. 0,0396 di CuO corrispondente a CuO % 20,37.

calcolato per  $(C_6H_{11}N_2O_3)_2Cu$   
CuO % 20,77

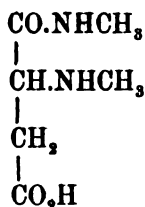
gr. 0,3580 riscaldati a 110° hanno perduto gr. 0,031 di acqua, corrispondente a 8,66 % mentre per 2 mol. d'acqua si calcolano 8,62 %.

La dimetil-asparagina fatta bollire con acqua di barite svolge una molecola di metilammina per ogni molecola di sostanza impiegata e dà il sale baritico dell'acido metilaspatico.

gr. 2,3623 di sostanza fatta bollire con soluzione di barite hanno dato gr. 0,4386 di metilammina, quindi:

N  $\frac{CH_3}{H_2}$  ottenuta 18,56 %; teoria 19,32 %

Per cui la costituzione di questa dimetil-asparagina è espressa dalla formula:



*Prodotto accessorio nella preparazione della dimetil-asparagina.*—

La sostanza poco solubile che si depono prima della dimetil-asparagina, si purifica cristallizzandola ripetutamente dall'acqua bollente; e si ottiene sotto forma di aghi piatti, bianchi, opachi, con lustro di seta. Questo prodotto ha la composizione  $C_6H_{10}N_2O_2$ , come si scorge da questi dati:

gr. 0,2562 di sostanza diedero c. c. 44,4 di azoto a 21° e 760

„ 0,2651 di sostanza fornirono gr. 0,4926 di  $CO_2$ , e gr. 0,1631 di  $H_2O$

	trovato	? calcolato per $C_6H_{10}N_2O_2$
C %	50,67	59,70
H „	6,94	7,04
N „	19,72	19,72

Fatta bollire con barite, svolge 1 mol. di metilammina dando il sale di bario dell'acido metil-aspartico.

La sostanza è quindi o metil-immide dell'acido metil-aspartico, od un isomero.

*Etere bietilico dell'acido metil-aspartico.*—Il prodotto greggio ottenuto dalla soluzione eterca, come è detto sopra, è costituito da questo composto, inquinato però da una piccola quantità di una sostanza solida facilmente cristallizzabile che, quantunque per sé insolubile nell'etere, passa in quella soluzione in causa della presenza di alcool. Talvolta vi si trova anche maleinato bietilico sfuggito all'azione della metilammina.

Si separano queste sostanze ponendo il residuo della distillazione dell'etere nel vuoto su acido solforico, ove, coll'evaporarsi dell'alcool il liquido si ispessisce ed abbandona delle squame sottilissime. Quando queste non aumentano più, si aggiunge etere privo d'alcool, e si filtra. La soluzione eterea, liberata di una parte nell'etere, si sbatte con acido solforico e cloridrico diluiti impiegati in eccesso, avendo cura d'impedire il riscaldamento. La soluzione acquoso-acida così avuta e lavata nuovamente con etere, contiene il sale dell'etere metil-aspartico, che si scompone a freddo con un eccesso di soda caustica sovrapponendo dell'etere, nel quale passa unicamente il metil-aspartato bietilico, rimanendo nella successiva distillazione a b. m. sotto forma di un olio incolore più pesante dell'acqua e dotato di leggerissimo odore.

Si scioglie pochissimo nell'acqua comunicando a questa forte reazione alcalina. Per l'analisi venne essiccato nel vuoto su acido solforico.

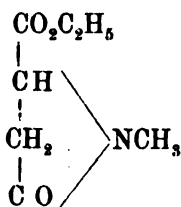
L'etere si unisce agli acidi, come s'è già detto, e dà dei sali cristallizzabili ma solubilissimi nell'acqua.

Colle basi alcaline e terralcaline all'ebollizione si saponifica facilmente dando sali dell'acido metil-aspartico.

Scaldato in tubo chiuso con metilammina alcoolica a 110°, fornisce la sopradescritta dimetilammide dello stesso acido, mentre trattata con metil-ammina acquosa si scioglie lentamente a freddo in poche ore fra 70 ed 80°, dando dimetilasaragina.

Coll'ammoniaca acquosa si comporta in modo del tutto simile, trasformandosi in una *monometil-asparagina* che descriviamo più innanzi.

Il prodotto accessorio inquinante l'etere metil-aspartico greggio che si separa in squame sottili, fu raccolto e cristallizzato da alcool, dal quale cristallizza per raffreddamento in aghi splendidi fusibili a 144°. Secondo una determinazione di azoto la sostanza ha la composizione  $C_6H_{11}NO_3$ . Non si scioglie nelle basi diluite; ma si trasforma con ammoniaca concentrata dopo molto tempo in una sostanza bianca, polverulenta, insolubile in alcool, difficilmente solubile nell'acqua bollente, da cui si separa per raffreddamento in aghi splendidi aggruppati a fasci. Riteniamo molto probabile la seguente formula come esprime la costituzione:



*Acido metilammido-succinammico* (monometil-asparagina). — Si forma, come si è detto, per l'azione dell'ammoniaca acquosa sul metil-aspartato bietilico.

La soluzione ammoniacale avuta si scalda a b. m. finchè abbia acquistato reazione acida, rinnovando l'acqua che si evapora. Concentrando, si depongono dapprima in piccole quantità delle scaglie di un prodotto accessorio, che si raccolgono su filtro, e si cristallizzano dall'acqua bollente da cui si depositano sotto forma di aghi setacei, che si scompongono con annerimento a 235°. Secondo la determinazione dell'azoto questo prodotto accessorio ha la composizione  $C_5H_9N_2O_2$ .

Bollita con potassa o barite svolge  $NH_3$  e dà un sale dell'acido metil-aspartico. In base ai quali fatti la sostanza è da ritenersi come immede dell'acido metil-aspartico.

La soluzione acquosa da cui si separarono le suddette scaglie, concentrata ulteriormente, deposita cristalli aghiformi aggruppati a sfere, molto solubili nell'acqua, dando una soluzione leggermente acida. Per la purificazione si ricristallizza da alcool diluito bollente. I cristalli contengono 1 molecola d'acqua di cristallizzazione che resta anche tenendo la sostanza su acido solforico, e che si elimina scaldando a 100° in aria secca.

gr. 0,1184 di sostanza hanno dato c. c. 17,5 di azoto a 21° e 748 m.m.

gr. 0,1966 di sostanza hanno fornito gr. 0,2100 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1336 di acqua;

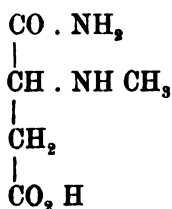
gr. 0,2212 di sostanza scaldata a 100° hanno perduto 0,0198 gr. di acqua.

	trovato	calcolato per C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O
C	% 36,21	36,58
H	" 7,55	7,31
N	" 17,28	17,07
H <sub>2</sub> O	" 9,60	10,09

La sostanza si unisce agli acidi ed alle basi dando dei sali, dei quali abbiamo preparato quello di rame scaldando la soluzione acquosa della metil-asparagina con idrossido di rame. Si ottiene una soluzione colorata fortemente in bleu, che concentrata opportunamente depone il sale sotto forma di squamette di color bleu-violaceo chiaro, mediocrementemente solubili nell'acqua fredda; il sale è anidro. Scaldato al tubetto fonde e si scompone a 191°.

gr. 0,1944 di sale hanno dato gr. 0,043 di CuO, corrispondente a rame % 17,64 mentre la formula (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Cu richiede 17,84.

La sostanza bollita con potassa svolge ammoniaca e dà il sale dell'acido metil-aspartico. Analoga scomposizione avviene per azione degli acidi minerali a caldo. La sua costituzione risulta perciò espressa dalla formula seguente :



*Acido metil-aspartico.* — Come abbiamo già indicato, questo acido si ottiene dalla di-metilammide metil-aspartica, dal prodotto accessorio di questa, dalla bimetil-asparagina e dalla monometil-asparagina ora descritta, come pure dal metil-aspartato dietilico sempre per l'azione dell'acqua di barite all'ebollizione. In fine lo abbiamo ottenuto per la stessa via anche dal prodotto di addizione di metilammina al fumarammato etilico.

Per la preparazione in grande ci siamo serviti il più delle volte

delle acque madri provenienti dalla preparazione della dimetil-amide, contenenti principalmente questa sostanza. In una preparazione siamo partiti dalla dimetil-asparagina chimicamente pura. Cessato lo sviluppo di metilammina (rispettivamente dell'ammoniaca nel caso della monometil-asparagina), si precipitò il bario con acido solforico e si concentrò fino a cristallizzazione. Il prodotto greggio si purificò cristallizzandolo da alcool bollente al 70 %, da cui si separa sotto forma di cristalli piramidali, a guisa di lance, contenenti una molecola di acqua di cristallizzazione che rimane anche su acido solforico, e che si elimina scaldando la sostanza a 100° in corrente di aria secca.

Dall'acqua si ottengono per lenta evaporazione dei cristalli trasparenti, ben sviluppati, contenenti pure una molecola di acqua di cristallizzazione, che furono misurati dal sig. dott. E. Artini, che mentre si riserva a suo tempo estesa pubblicazione, ci volle frattanto comunicare i dati seguenti:

Sistema monoclinico:

$$a : b : c = 0,6467 : 1 : 0,4489$$

$$\beta = 80^{\circ},25'$$

Forme osservate:

$\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{\bar{1}01\}$ ,  $\{\bar{1}21\}$

Si scioglie nell'acqua a norma dei seguenti dati:

- I. 100 d'acqua a 21°,2 sciolgono 2,59 di ac. anidro.  
 II. 100 " " 20°,4 " 2,62 " "

La soluzione, che ha reazione fortemente acida, non devia il piano della luce polarizzata.

Riscaldata al tubetto manifesta alterazione poco sopra 120°, per fondere a 133-34°

L'acido essiccato a 100° fonde a 178°.

L'analisi ha dato questi risultati:

gr. 0,1732 di sostanza diedero c.c. 12,8 di azoto a 18° e 750 mm.

gr. 0,1834 diedero 0,2370 di CO<sub>2</sub> e 0,1206 di H<sub>2</sub>O.

gr. 0,4624 di sostanza perdettero a 100° 0,6504,

trovato		calcolato per C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O
C %	36,00	36,36
H "	6,92	6,67
N "	8,44	8,48
H <sub>2</sub> O "	10,80	10,90



L'acido dà sali tanto cogli acidi quanto colle basi. Neutralizzando la soluzione acquosa con potassa, e indi concentrando su acido solforico, la soluzione abbandona, quando è divenuta sciroposa, il sale potassico sotto forma di aghi lucenti. Il sale sodico preparato nello stesso modo si depona in mamelloni.

I sali di bario, tanto quello acido, quanto il neutro, sono come i sali alcalini, molto solubili nell'acqua e tendenti a dare soluzioni sopra sature.

Le soluzioni del sale monosodico, monopotassico e monobaritico depositano i sali dietro aggiunta di alcool concentrato sotto forma di olio. Il sale bibaritico invece in tale circostanza precipita in fiocchi. Il sale monobaritico tuttavia cristallizza bene da alcool caldo a 60 per cento; così anche il sale monosodico.

Il sale monobaritico, cristallizzato da alcool del 60 %, si presenta sotto forma di piccoli aghi bianchi, opachi, raggruppati a sfere e dotati di lustro setaceo. Contiene 4 mol. di acqua che si eliminano a 100°.

gr. 0,4619 di sale seccato all'aria hanno perduto a 100° gr. 0,062 di acqua, ciò che dà acqua % 13,42.

gr. 0,2862 di sale anidro hanno dato gr. 0,1547 di  $Ba SO_4$ , pari a Ba 0,091 e quindi Ba % 31,84. La formula  $(C_2H_5NO_4)_2 Ba + 4 H_2O$  richiede per acqua 12,97 %, e il sale anidro richiede di Ba 31,93 %.

La soluzione del sale ammoniacale, abbandonata all'aria, deposita acido libero.

Le soluzioni dei sali alcalini non precipitano con soluzione di cloruro di calcio, solfato di zinco, nitrato di piombo, acetato di piombo, cloruro mercurico, solfato od acetato di rame. Precipitano con soluzione di cloruro di cadmio, depositando lentamente un sale cristallino se si opera a freddo. A caldo precipita tosto; il sale è anidro. Con soluzione di nitrato d'argento si ottiene un precipitato cristallino, che annerisce alla luce.

Il nitrato ottenuto collo sciogliere l'acido nella quantità voluta di acido nitrico si depona in cristalli tabulari, a facce arrotondate che alle proprietà ottiche si rilevano come probabilmente monoclini. Scaldato a 100°, non si altera, ne perde in peso.

gr. 0,2231 di sostanza diedero c. c. 25,9 di azoto a 20° e 748.

trovato  
N % 13,07

calcolato per  $C_2H_5NO_4 \cdot NO_3H$   
13,30

Il *cloridrato*, si depone in cristalli prismatici.

L'*etere monoetilico* fu ottenuto col trattare l'acido sospeso in alcool assoluto con HCl gassoso secco sino a completa saturazione, evaporando indi su calce, scomponendo il cloridrato con ossido idrato d'argento e concentrando la soluzione risultante sino a sciroppo. Cristallizzando il prodotto dall'alcool a 98 %, si depone il composto in finissimi aghi untuosi di splendore setaceo, fusibili a 181°,5.

gr. 0,2116 di sostanza hanno dato 0,3675 di CO<sub>2</sub> e 0,1438 di H<sub>2</sub>O.

	trovato	calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>
C %	47,51	48,00
H „	7,55	7,42

## II. ETERE FUMARICO E METILAMMINA.

L'*etere fumarico* sottoposto ai medesimi trattamenti nelle condizioni indicate per l'etere maleico, ha fornito gli stessi prodotti e nelle stesse quantità. Ciò che fu constatato collo studio chimico, coll'analisi delle singole sostanze, e collo studio cristallografico dell'acido metil-aspartico.

Omettendo per brevità la descrizione dei singoli prodotti, riportiamo qui sotto le analisi dei principali.

### *Di-metilammide metil-aspartica.*

gr. 0,2068 di sostanza hanno dato c. c. 45,9 di azoto a 24°,5 ed alla pressione di 749<sup>mm</sup>,5 ciò che corrisponde a

	trovato	calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
N %	24,39	24,29

gr. 3,084 fatti bollire con barite hanno svolto gr. 1,103 di metilammina ossia :

	trovato	calcolato
N $\frac{CH_3}{H_2}$ %	35,76	35,83

### *Acido metilammido-metilsuccinammico (Dimetil-asparagina).*

gr. 0,2107 di sostanza hanno dato c. c. 34,2 di azoto a 25° ed a 752<sup>mm</sup> di pressione.

gr. 0,2245 di sostanza hanno fornito gr. 0,3717 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1640 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Quindi :

	trovato	calcolato per $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$
C %	45,15	45,00
H „	8,11	7,50
N „	17,85	17,50

*Metilimide dell'acido metilaspargico.*

gr. 1,4906 hanno dato 0,3240 di metilammina corrispondente a metilammina per cento 21,47 mentre la teoria richiede 21,83.

*Acido metilaspargico.*

gr. 0,2315 diedero azoto c. c. 17,9 a  $18^\circ$  e sotto 745<sup>mm</sup> di pressione, corrispondente per cento a 8,64 mentre si calcolano 8,48.

gr. 1,4498 di sostanza perdettero a  $100^\circ$  gr. 0,1542 di acqua corrispondente a 10,6 per cento, mentre per 1 mol. di acqua si richiedono 10,9.

Secondo gli studi del dott. Artini l'acido è anche cristallograficamente in tutto identico a quello ottenuto dall'etere maleico.

In altra nostra comunicazione riferiremo sui prodotti di trasformazione della dimetil-asparagina e monometil-asparagina sotto l'azione del joduro metilico.

### Sui tetrabromuri di diallile.

Nota di G. CIAMICIAN e di F. ANDERLINI (1).

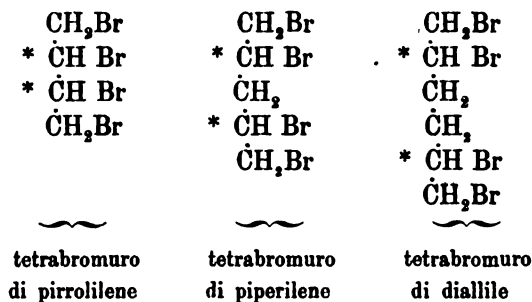
Le ricerche istituite ultimamente sui tetrabromuri di due idrocarburi della serie  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ , il *pirrolilene* o *eritrene* (2) ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ) ed il *piperilene* (3) ( $\text{C}_5\text{H}_8$ ), hanno dimostrato, che questi tetrabromuri

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Padova.

(2) Vedi Ciamician e Magnaghi, Gazz. chim. 16, 212, Ciamician; Gazz. chim. 17, 476; Ciamician e Magnanini, Gazz. chim. 18, 72

(3) Vedi G. Magnanini, Gazz. chim. 16, 390.

esistono in due forme isomere della stessa costituzione e che la ragione di queste isomerie, comparabili a quelle degli acidi bibromosuccinici, è da cercarsi probabilmente nella diversa *configurazione* delle molecole dei due tetrabromuri derivanti dallo stesso idrocarburo. In seguito a questi fatti ci è sembrato interessante ricercare se anche il *tetrabromuro di diallile* ( $C_6H_{10}Br_4$ ) potesse esistere in due forme isomere, perchè anche questa sostanza, come i suoi due omologhi inferiori, contiene due atomi di carbonio assimetrici.



Il diallile venne preparato per distillazione secca del composto mercurico del joduro allilico, seguendo il metodo indicato da Linemann (1), e venne trasformato nel prodotto bromurato, facendo passare i suoi vapori, coll'ajuto d'un aspiratore, attraverso il bromo purissimo, che era contenuto in due tubi ad U muniti di turaccioli di vetro smerigliati. Per eliminare l'eccesso di bromo, il prodotto della reazione venne scaldato a b. m. ed indi lasciato nel vuoto sulla calce.

In questo modo si ottiene un liquido oleoso, che ben tosto si solidifica formando una massa cristallina quasi bianca. Un bromuro di diallile ( $C_6H_{10}Br_4$ ) è stato già descritto da Tollens e Wagner (2), il quale secondo questi autori fonde a  $63^\circ$ . Il nostro compito era perciò di ricercare se, oltre a questo tetrabromuro, se ne formasse un'altro della stessa formola, come avviene nella bromurazione del pirrolilene e del piperilene, e dai fatti descritti in questa Nota risulta, come si vedrà, che l'esistenza di un secondo tetrabromuro è realmente assai probabile.

Il prodotto greggio della bromurazione del diallile non ha punto

(1) Liebig's, Annalen 140, 380.

(2) Berl Ber. 6, 589.

i caratteri di un composto unico, fonde già a 50-52°, mentre il tetrabromuro di Tollens e Wagner si liquefa appena a 63°. Il processo di purificazione è lungo ed è necessaria una lunga serie di cristallizzazioni, prima dall'alcool diluito e poi dall'etere petrolico, per ottenere il composto fusibile a 63°. Questo ha tutte le proprietà descritte da Wagner e Tollens, è molto solubile nell'alcool, nell'etere, nell'acido acetico e nel benzolo ed è poco solubile nell'alcool acquoso e nell'etere petrolico. Per lento svaporamento della soluzione eterea si formano talvolta prismetti abbastanza bene sviluppati, che furono studiati cristallograficamente dal dott. G. B. Negri. Ecco i risultati dalle sue misure, che gli ebbe la gentilezza di comunicarci.

Sistema cristallino: Trimetrico.

Costanti cristallografiche:  $a : b : c = 0,36408 : 1 : 0,37882$ .

Forme osservate: (120), (111), (010).

Combinazioni osservate: (120) (111) (120) (111) (010).

angoli	misurati	calcolati	n
111 : $\bar{1}11$	88°26'	*	6
111 : $\bar{1}\bar{1}1$	29 25	*	3
120 : $\bar{1}20$	71 52	72°7'	2
111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	96 45	95 50	1
120 : 111	43 40	44 30	11
$\bar{1}20$ : 111	65 45	65 31 1/2	4
111 : 010	75 5	75 17 1/2	1

I cristalli sono prismatici e allungati secondo [001]; talvolta per l'ineguale sviluppo delle facce (111) si presentano con abito monoclino. La forma (010) con facce strettissime è rara. Quasi sempre i cristalli hanno facce imperfette e non misurabili o misurabili soltanto approssimativamente ed a ciò deve attribuirsi il poco accordo fra osservazione e teoria. Il sistema trimetrico però viene confermato anche dalla estinzione retta osservata costantemente sulle facce del prisma (120).

Per la natura della questione che avevamo a risolvere ci è sembrato indispensabile determinare il peso molecolare di questo te-

trabromuro col metodo di Raoult. Le determinazioni furono fatte in soluzione benzolica e col consueto apparecchio di Beckmann.

I. 0,1194 gr. di materia sciolta in 14,88 gr. di benzolo dette un abbassamento di  $0^{\circ},122$ .

II. Aggiungendo a questa soluzione 0,1080 gr. di materia si ebbe un abbassamento di  $0^{\circ},223$ .

III. 0,3055 gr. di materia sciolti in 14,59 gr. di benzolo produssero un abbassamento di  $0^{\circ},28$ .

IV. Aggiungendo a questa soluzione altri 0,3527 gr. di sostanza si ottenne un abbassamento di  $0^{\circ},60$ .

Da questi dati si calcola :

	I	II	III	IV	peso molecolare calcolato
Concentrazione :	0,8024	1,5282	2,0939	4,5113	per $C_6H_{10}Br_4$
Peso molecolare :	322	336	366	368	402

Distillando i liquidi alcoolici, rimasti in dietro nelle prime cristallizzazioni del prodotto greggio dall'alcool diluito, a b. m., si ottiene un residuo oleoso in piccola quantità, il quale non ha alcuna tendenza a solidificarsi. Questo prodotto, che noi non esitiamo a ritenere come un isomero del tetrabromuro di Tollens e Wagner, venne sciolto nell'etere, seccato col cloruro di calcio e dopo eliminato il solvente, distillato a pressione ridotta. La distillazione non avviene senza una lieve decomposizione del nuovo bromuro, ma la frazione che a  $88^{\text{mm}}$  passa a  $135-140^{\circ}$ , ci ha dato ugualmente all'analisi numeri, che concordano sufficientemente con la formola :



I. 0,3368 gr. di sostanza dettero 0,2252 gr. di  $CO_2$  e 0,0790 gr. di  $H_2O$ .

II. 0,4562 gr. di sostanza dettero 0,8450 gr. di  $AgBr$ .

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_6H_{10}Br_4$
	I	II	
C	18,23	— . . . . .	17,91
H	2,66	— . . . . .	2,49
Br	—	79,03 (1). . . . .	79,60

Il nuovo tetrabromuro di diallile ha senza dubbio anch'esso la

(1) Il difetto di bromo è senza dubbio da attribuirsi ad una lieve perdita di acido bromidrico durante la distillazione.

formola semplice  $C_6H_{10}Br_4$ , come lo dimostrano le seguenti determinazioni del peso molecolare eseguite col metodo di Raoult in soluzione benzolica. Anche per questo isomero i pesi molecolari trovati sono alquanto inferiori a quello dedotto dalla formola.

I. 0,1707 gr. di sostanza sciolta in 14,53 gr. di benzolo, produssero un'abbassamento di  $0^{\circ},179$ .

II. 0,3165 gr. di sostanza sciolta in 14,53 gr. di benzolo, produssero un abbassamento di  $0^{\circ},324$ .

Da questi dati si calcola:

	I	II	peso molecolare calcolato
Concentrazione:	1,1748	2,1782	
Peso molecolare:	321	329	402

Dalle esperienze descritte risulta dunque che il diallile, in modo analogo al pirrolilene ed al piperilene, dà col bromo due tetrabromuri isomeri, di cui uno, come nel caso del piperilene, è liquido mentre l'altro è solido. La trasformazione del tetrabromuro solido in quello liquido, per distillazione secca del primo, non s'è potuta effettuare per la poca resistenza di queste sostanze all'azione del calore. Mentre, come hanno dimostrato Grimaux e Cloez (1), il tetrabromuro di pirrolilene meno fusibile, può essere trasformato parzialmente, per distillazione, in quello che fonde a temperatura più bassa, non è possibile eseguire questo processo col tetrabromuro di diallile solido. Questo composto distilla a pressione ordinaria con notevole decomposizione ed abbondante sviluppo di acido bromidrico, e passa a pressione ridotta in gran parte inalterato.

Per ultimo accenneremo ancora che l'azione dell'ammoniaca alcoolica e quella dell'acetato argentario sul bromuro di diallile solido, non ci hanno dato risultati degni di nota.

Crediamo in fine utile riunire nel seguente specchietto le proprietà principali dei tetrabromuri della formola  $C_n H_{2n-2} Br_4$ , dei quali si conoscono le due forme isomere.

(1) Bul. Société chimique de Paris 16, 390

	I	II
Tetrabromuri di pirrolilene $C_4H_6Br_4$	Prismetti monoclini (1) p. f. 118-119°	tavole trimetriche (2) p. f. 38-39°
Tetrabromuri di piperilene $C_6H_8Br_4$	Tavolette (3) p. f. 114°9	liquido (4) p. cb. 115-118° a 4 <sup>mm</sup>
Tetrabromuri di dialliole $C_6H_{10}Br_4$	Prismetti trimetrici p. f. 63°	liquido p. cb. 135-140° a 8 <sup>mm</sup>

### Trasformazione dell'acrilato etilico in $\beta$ -alanina.

Nota del D.r VEZIO WENDER.

Dopo avere istituito un metodo per eliminare l'azoto dagli amido acidi, passando ad acidi non saturi, i prof. Körner e Menozzi, in un lavoro più recente hanno dimostrato la possibilità di realizzare la reazione inversa, mostrando che gli acidi non saturi privi di azoto, allo stato dei loro eteri composti, possono fissare gli elementi dell'ammoniaca, sostituendosi la doppia legatura fra due atomi di carbonio, rispetto ad uno di essi con un atomo d'idrogeno, e rispetto all'altro col gruppo amidico. Così hanno per esempio trasformato gli acidi fumarico e maleico in acido aspartico inattivo.

Su loro invito ho sottoposto l'etere acrilico alla predetta reazione, per indagare se la medesima sia applicabile anche agli acidi della serie oleica, e nel caso affermativo per constatare qual posto venga occupato dal gruppo basico  $NH_2$  rispetto al carbosile, se cioè si fissi all'atomo di carbonio vicino a questo, risultandone così  $\alpha$ -alanina, o se invece, alla stessa guisa di un atomo o

(1) Ciamician e Magnaghi, Gazz. chim. 16, 212.

(2) Ciamician e Magnanini, Gazz. chim. 18, 72,

(3) Hoffmann, Berl, Ber. 14, 659.

(4) Magnanini, Gazz. chim. 16, 391.



gruppo di natura acida, si fissi all' atomo di carbonio successivo dando quindi  $\beta$ -alanina.

I risultati ottenuti hanno dimostrato che la reazione ha luogo, e precisamente nel senso della seconda possibilità.

L'acrilato etilico che ho impiegato venne preparato secondo le indicazioni di Caspary e Tollens (Ann. di Liebig, vol CLXVII, pag. 241) per l'azione dello zinco ed acido solforico diluito sull'acido  $\alpha$ - $\beta$ -bibromopropionico.

Ho scaldato 15 gr. dell' etere acrilico, con 55 c. c. di ammoniaca alcoolica del 15 %, in tubi chiusi alla temperatura di 110-115° e per dieci ore.

Riunito il contenuto dei tubi ho eliminato l'alcole per distillazione, ripreso il residuo con acqua e trattata la soluzione con etere. Quest' ultimo coll'evaporazione abbandonò piccole quantità di un sciroppo in seno al quale si formarono alcuni cristalli aghi-formi, che costituiscono probabilmente l' etere etilico dell' alanina formatasi, ma che per l'esigua quantità non ho potuto sottoporre all'analisi.

La soluzione acquosa venne bollita con barite (24 gr. di barite crist. per ogni 15 gr. di acrilato etilico impiegato) fino a che cessò lo sviluppo di ammoniaca, il che avvenne dopo circa sei ore.

Eliminata la barite mediante acido solforico ho concentrato la soluzione sino a debole sciroppo, dal quale dopo qualche tempo si depositarono cristalli tabulari incolori, molto solubili nell' acqua e che fondevano a 178° scomponendosi.

Queste proprietà coincidono con quelle della  $\beta$ -alanina; per constatare l'identità delle due sostanze ho trasformato il prodotto nel sale ramico per confrontarlo col sale ramico della  $\beta$ -alanina.

Ho quindi sciolto in acqua la sostanza ottenuta, saturata la soluzione bollente con carbonato di rame, e concentrato il liquido azzurro risultante sopra acido solforico. Ottenni in tal modo, dopo qualche tempo, grossi cristalli tabulari o prismatici ben sviluppati, di un bellissimo colore azzurro cupo con leggero riflesso violaceo. Per l'analisi venne asciugato all'aria per due giorni allo stato di fina polvere poichè il sale puro non sfiorisce che nell'aria secca.

I. gr. 0,6453 di sale secco all'aria hanno perduto a 105° gr. 0,1954.

II. gr. 0,2292 di sale secco all'aria hanno perduto a 125° gr. 0,0710.

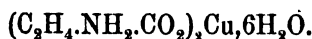
III. gr. 0,3942 di sale secco a 105° diedero gr. 0,1219 di ossido ramico.

IV. gr. 0,1526 di sale secco a 125° diedero gr. 0,0500 di solfuro di rame.

V. gr. 0,3858 di sale secco all'aria hanno dato c. c. 28,2 azoto a 20° e 745<sup>mm</sup>, dal che si calcola :

I. nel sale secco all'aria	Acqua 30,60
II. nel sale secco all'aria	idem 30,98
III. nel sale secco a 105°	Rame 24,70
IV. nel sale secco a 125°	idem 26,17 (1)
V. nel sale secco all'aria	Azoto 8,24

Questi numeri corrispondono ad un sale della formola



per la quale si calcola rispettivamente

Acqua 31,06. — Rame 26,45. — Azoto 8,10.

Tale composizione differisce da quella data da Heintz (Liebig's Annalen CLVI, 48) per il sale di rame della  $\beta$ -alanina, che secondo questo chimico conterebbe invece 5 mol. di acqua di cristallizzazione ; però come Heintz aggiunge di aver ottenuto il suo sale da  $\beta$ -alanina non ancora purificata, ho ritenuto necessario di preparare una certa quantità di sale ramico da alanina pura preparata da acido  $\beta$ -iodopropionico.

L'analisi di questo sale puro, conduce alla formola :



come per quello che ho ottenuto dall'etere acrilico.

I. gr. 1,0168 sale asciutto all'aria ha perduto a 105° gr. 0,3104.

(1) Questa seconda determinazione venne eseguita precipitando il rame con  $H_2S$ ; la deficienza ottenuta per calcinazione è probabilmente da attribuirsi a proiezione del nitrato.

II. gr. 0,2400. sale asciugato all'aria perdettero a 125° gr. 0,0741.

III. gr. 0,3383 sale secco e 105° diedero gr. 0,1033 di ossido ramico.

IV. gr. 0,2260 sale secco a 125° diedero gr. 0,0745 di solfuro ramico, da cui si deduce :

	I.	II.	III.	VI.	calcolato
Acqua	30,52	30,89	—	—	31,06
Rame	—	—	24,40	26,31	26,45

Come l'etere acrilico può ottenersi dall' $\alpha$ -alanina eliminandone l'azoto per introduzione di tre gruppi metilici e successiva scomposizione della risultante betaina (Rend. I. Lomb. s. 2<sup>a</sup>, v. XX, p. 327), così diviene ora possibile di trasformare l'una alanina nell'altra.

---

### Ricerche sul potere riduttore dei microrganismi; per L. de BLASI e G. RUSSO TRAVALI.

---

In occasione di alcune ricerche batteriologiche, eseguite per incarico dell'on. Commissione sanitaria municipale sul suolo e sull'aria dei cimiteri comparativamente ad altri siti della città nostra, abbiamo potuto isolare 27 specie differenti di microrganismi (1), di cui abbiamo identificato solo le 16 seguenti :

- " *bacillus mycoides*
- " *bacillus subtilis*
- " *bacillus violaceus*
- " *bacillus luteus*

(1) Nella relazione pubblicata nel Bollettino della Società di Igiene di Palermo si fa cenno di due specie patogene rinvenute in alcuni dei luoghi in esame, il bacillo dell'edema maligno o quello del tetano, che tutti e due mal si prestavano a queste ricerche, il 1°, perchè anaerobo, il 2°, perchè non ancora ben identificato morfologicamente, è stato da noi riconosciuto solo dagli effetti patogeni nei conigli, cui si era inoculato il terreno dei vari siti.

- \* *micrococcus roseus*
- \* *micrococcus flavus liquefaciens*
- \* *micrococcus flavus desidens*
- \* *micrococcus aurantiacus*
- \* *micrococcus candicans*
- \* *micrococcus cinnabarius*
- \* *micrococcus diffluens*
- \* *micrococcus cereus*
- \* *sarcina lutea*
- \* *sarcina liquefaciens*
- \* *stroptococcus liquefaciens*.

Di queste 27 colonie differenti, taluni rammolliscono la gelatina ed altre non la rammolliscono, od almeno molto tardi.

Si è data grande importanza, trattandosi degl' inquinamenti dei varii mezzi, alla presenza di colonie fondenti, ed il primo in Italia, che per l'acqua potabile diede loro il giusto valore, è stato il Prof. Celli (1). Però nello studio dei germi del suolo, e precipuamente del suolo di un cimitero, non farà impressione, come noi l'abbiamo riscontrato, un numero maggiore di colonie fondenti, specialmente alla profondità di un metro, che non nel suolo, di Piazza dello Spasimo e di Piazza Castelnuovo, poichè, mentre in questi siti, la presenza di tali germi ci indica l'inquinamento da parte delle sostanze organiche colla possibilità della coesistenza di germi patogeni, sotto ben altri criterii dobbiamo giudicare la loro presenza sul suolo di un Cimitero, ove la putrefazione deve essere considerata come uno dei fattori della depurazione del terreno medesimo.

Riguardo allo studio delle proprietà saprogene di questi microrganismi, diciamo solo che per alcuni di essi abbiamo potuto riscontrare coi metodi dell' Hauser, sia nell'albumine d'uovo sterilizzato col metodo del Tyndall, sia sulla carne fresca di coniglio, questa loro proprietà saprogena.

Ma, se la funzione di queste colonie saprogene è di trasformare le sostanze albuminoidi, producendo la putrefazione, quale sarà l'azione degli altri microrganismi da noi rinvenuti nel suolo e nell'aria dei Cimiteri?

(1) Analisi batteriologica delle acque del sottosuolo di Roma, 1886.

Relativamente ai microrganismi che si trovano nell'aria, l'opinione più accettata si è, che essi provengano dalla superficie del suolo, e quantunque il Soyka ritenga, che i microrganismi del sottosuolo possano essere trasportati alla superficie e quindi anche nell'aria per azione capillare dell'acqua del sottosuolo, pure questa opinione non è generalmente accettata.

La quantità di acido carbonico e di ammoniaca contenuta nell'aria atmosferica, non può certamente attribuirsi ad azione speciale dei batterii in questo mezzo, poichè essa origina quasi interamente dalle emanazioni del suolo, e provenendo tutti i microrganismi che si riscontrano nell'aria, anche dal suolo, noi abbiamo creduto opportuno rivolgere le nostre ricerche su questi ultimi, molto più che nessuna differenza vi si riscontra riguardo alla qualità.

Dopo i lavori dello Schloesing e di Muntz (1) sulla presenza nel terreno di uno speciale germe nitrificatore, numerosi lavori si sono succeduti, specie in Inghilterra, intorno a questo argomento: Si attribuì dapprima ad un solo germe, di poi a molti altri la proprietà di ossidare le sostanze organiche, trasformando l'ammoniaca in nitriti e poi in nitrati. Però fin dal 1875 il Meusel avea visto che l'acqua contenente nitrati e batterii, dopo alcuni giorni di riposo, dava una spiccata reazione di acido nitroso, la quale veniva impedita, se a quest'acqua si aggiungevano delle sostanze antisettiche.

Nel 1882 Gayon e Dupetit (2) attribuirono questa proprietà riducente a microrganismi anaerobi. Dèhèrain e Maquenne (3) del pari verificarono nel suolo siffatta azione riducente, dovuta per loro al bacillo amylobacter; ed anche il Warington (4) nelle sue conosciute ricerche sulla nitrificazione, ricerche confermate da Munro (5), accenna alla riduzione dei nitrati. Celli e Marino Zuco (6) trovarono che vi hanno dei microrganismi, capaci di produrre la trasformazione dei nitriti in nitrati e dei germi, che non solo non producono questa

(1) Comptes rendus V. LXXXIX p. 301 — 891 — 1074 — A. 1879.

(2) Comptes rendus V. XCV. p. 644 — 1365. Anno 1882.

(3) Comptes rendus V. XCV, p. 691 — 732 — 854. Anno 1882.

(4) *Journal of the Chemical Society London*. Anno 1884, pag. 637.

(5) *Ibidem*. Anno 1886, pag. 632.

(6) *Gazzetta chimica italiana*. Anno XVII, pag. 99.

trasformazione, ma sono invece capaci di distruggerli completamente, ed attribuirono tale proprietà al mezzo di coltura adoperato, poichè cambiando questo mezzo, i germi mostravansi attivi produttori di composti nitrici. Leone (1) in un lavoro sulla trasformazione della sostanza organica per parte dei microrganismi viene alle conclusioni, che tutti i germi hanno un'azione ossidante, e che l'azione riducente, la quale talfiata si osserva, non è che una funzione apparente, dovuta alla ricchezza nutritiva del mezzo, in cui questi germi vivono. Infatti aggiungendo a culture pure in acqua sterilizzata gelatina nutritiva, l'acido nitrico e nitroso contenuti venivano distrutti; mentre allorchè la gelatina erasi consumata, incominciava la nitrificazione dell'ammoniaca, che si era prodotta. Però in tutte queste esperienze, fatta qualche eccezione (lavoro di Leone), gli sperimentatori si sono serviti di un liquido di coltura più o meno ricco di sostanze ammoniacali (liquido del Naegeli, urina) ed hanno studiato la trasformazione di quest'ammoniaca in acido nitroso ed in acido nitrico.

Allo scopo di studiare l'azione dei varii germi da noi isolati sulla sostanza organica, ci siamo avvalsi della gelatina nutritiva, che comunemente adoperiamo per le culture (2) ed abbiamo limitato le nostre ricerche ai prodotti azotati (ammoniaca, acido nitroso, acido nitrico).—Le nostre esperienze sono state condotte in questo modo:

Si presero le diverse colonie isolate e di ognuna di esse si faceva il passaggio in molti tubi di gelatina per poterne studiare col successivo sviluppo le trasformazioni del mezzo, disponendo giornalmente di provette non adoperate il giorno precedente. Si ebbe cura quindi di preparare dell'acqua distillata prima su permanganato di potassa e poi su calce, e quest'acqua giornalmente

(1) Gazzetta chimica italiana. Anno XVI, fasc: X p. 505. e. s. Sopra alcune trasformazioni, che avvengono nelle acque per lo sviluppo dei batteri

(2) La gelatina nutritiva, che noi adoperiamo ha la seguente composizione:

Acqua distillata grammi	1000
Carne triturrata „	500
Gelatina „	80
Peptone „	10
Sal comune „	5

Carbonato sodico *q b* per alcalinizzare leggermente,

veniva sterilizzata avanti di adoperarsi.—Tutte le volte che si fecero le reazioni, le provette venivano lavate con acqua distillata preparata, come è detto, e ci assicuravamo della purezza dell'acqua e della bontà dei reagenti volta per volta con delle prove in bianco (1).—Si prendeva quindi di ogni cultura un tubo, e liquefatta a debol calore la gelatina, se ne versava una goccia nella provetta, che conteneva la quantità voluta di acqua distillata.

Per la ricerca dell'*acido nitrico* adoperavamo la reazione di Kopp, cioè mettevamo in una provetta presso a 10 cmc. di acqua distillata ed aggiuntavi una goccia della coltura ed una diecina di gocce di soluzione satura di difenilammnina. vi facevamo poscia cadere due cmc. di acido solforico in modo da formare due strati, l'acquoso ed il solforico.—Così per la presenza dell'acido nitrico si osservava tra l'acido solforico e la soluzione sovrastante un alone di color bleu più o meno carico, più o meno largo secondo la quantità dell'acido nitrico stesso.

Per l'*acido nitroso* (reazione di Griess), versata al solito una goccia di cultura in 10 cmc. di acqua distillata, vi si facevano cadere sopra una a due gocce di acido solforico per acidulare la soluzione e poi da 5 a 6 gocce di soluzione concentrata di acido solfoanilico. — Dopo 10 minuti si aggiungevano poche gocce di soluzione di cloridrato di naftilammnina.—Se vi era acido nitroso, secondo la quantità di esso, subito, o dopo un pò di tempo si notava una tinta rosea più o meno intensa, che andava talvolta sino al rosso; anzi per lo più l'indomani queste colorazioni erano ancora meglio marcate.

In quanto all'*ammoniaca* ci siamo avvalsi del reattivo di Nessler.

Messa una goccia di cultura in 10 cmc. di acqua distillata, si aggiungevano 1 cmc. di soda caustica al 50 % e 2 cmc. di carbonato sodico al 10 %, e dopo un pò di tempo vi si versava 1

(1) Tutti i reagenti, per esser sicuri della loro purezza ci sono stati gentilmente favoriti dal Prof. Paternò, cui rendiamo pubblici ringraziamenti; come pure sentiamo il dovere di ringraziare il Prof. Oliveri per gli aiuti ed i consigli, di cui ci è stato largo in queste ricerche.

cmc. di reattivo di Nessler e la presenza di ammoniaca era rivelata da una tinta, la quale da giallognola andava al rosso mattonone, sino ad avere un precipitato a seconda la quantità di essa.

Riassumendo quanto è stato notato nelle diverse reazioni, si potè verificare, che primo a comparire era per lo più l'acido nitrico, talvolta contemporaneamente all'acido nitroso o tale reazione avveniva da uno a tre giorni dopo l'innesto.

In seguito diminuiva la quantità dell'acido nitrico aumentando quella dell'acido nitroso, che per lo più dopo 6 ad 8 e talora a 10 giorni attingeva il massimo, e poi cominciava a scemare, sino a scomparire del tutto dopo 25 a 30. giorni.

La reazione dell'ammoniaca, che notavasi dopo 8 a 10 giorni, andava mano mano accentuandosi, sino a dare un precipitato dopo un mese ad un mese e mezzo.

È bene notare, che nelle colonie fondenti, queste reazioni erano più chiare e più sollecite a formarsi che nelle non fondenti, specie quella dell'ammoniaca; e che formatasi, questa cresceva sempre più, come abbiamo potuto verificare in culture, che datavano da più di quattro mesi, ove altro non ritrovavasi, che abbondante quantità di ammoniaca.

Nel corso di queste prove abbiamo osservato qualche leggera variabilità, però la legge generale crediamo che non venga ad esserne scossa, accertato di fatto il potere sempre mai riducente di questi germi.

A togliere il dubbio che siffatto potere riduttore, da noi verificato nelle 27 colonie isolate fosse dovuto alla ricchezza del mezzo, in cui i germi vivevano (1), per quanto nelle colonie fondenti, che datavano da circa quattro mesi la gelatina fosse di già tutta fusa, e dovessero supporre quasi completamente esauriti i principii nutritivi dei varii microrganismi, abbiamo ciò non ostante voluto preparare dei mezzi poverissimi, diluendo una goccia di questa gelatina già fusa, che ci dava soltanto la reazione dell'ammoniaca, in una quantità variabile d'acqua da 2 a 15 litri, distillata, come sopra è detto, con diligenza controllata negativamente e sterilizzata per 5 o 6 giorni.

Quest'acqua con tale esigua quantità di gelatina era tenuta alla

(1) V. Gazzetta chimica anno XIV fasc. X pag. 505 e s.



temperatura di 20° a 22° ed ogni due o tre giorni venivano rifatte le reazioni dell'ammoniaca, dell'acido nitroso e dell'acido nitrico per vedere se in un mezzo così povero l'ammoniaca fosse in parte ossidata.

Anche dopo novanta giorni non ci fu mai dato di accertare presenza di acido nitroso e nitrico.

In seguito, modificando l'esperimento, a rendere possibile l'ossidazione, vi abbiamo fatto gorgogliare per 7 ad 8 giorni una corrente di aria atmosferica, che attraversando una boccia di Wouff contenente dell'acido solforico e poi un lungo tubo con pomice solforica e potassa caustica dovea ritenersi completamente sterile.

Neppure in questo caso si ebbe la ossidazione dell'ammoniaca.

L'ossidazione della ammoniaca osservata da altri sperimentatori non è un fatto biologico, ma semplicemente chimico e ciò è nettamente dimostrato da che questa nitrificazione avviene senza presenza di microrganismi in mezzi porosi: humus, spugna di platino . . . . i quali, come ben si sa, hanno proprietà di ocludere i gas e nella specie l'ossigeno, che in tal modo come l'ozono, si rende più attivo e si presta all'ossidazione dell'ammoniaca. I batteri non ci hanno nulla da fare, verità conosciuta oggi da molti, tra i quali alcuni, volendo stare tra due, concludono che i microrganismi senza essere necessari sono molto utili all'ossidazione dello azoto ammoniacale.

La trasformazione della sostanza organica in inorganica (putrefazione) è un fenomeno troppo complesso e non da attribuirsi ad uno o due germi, ma è invece il risultato dell'azione combinata dei germi aerobii e degli anaerobii. Difficilissimo sarebbe per tanto, il potere sperimentalmente studiare tutti i momenti e le varie condizioni di una funzione così complessa. I lavori da laboratorio non possono che spiegare in parte il fenomeno, molto più, quando con lo specializzare l'azione di ciascun germe non si viene a tener conto delle condizioni di concorrenza vitale, di incompatibilità alla vita tra le varie specie, e di mille altre condizioni, che forse sconosciamo. Però, volendo ricercare se tutti i germi da noi isolati avessero la proprietà di trasformare la sostanza organica in inorganica in modo da concorrere tutti al gran circolo della materia, costituendo per così dire il tratto di unione tra il regno animale ed il regno vegetale, abbiamo creduto più adatto al nostro scopo

usare la gelatina peptonizzata, invece delle soluzioni contenenti ammoniaca od acido nitrico, e ciò nella convinzione che, essendo in tal mezzo possibile la vita dei varii germi, dovea questa sostanza necessariamente essere trasformata da essi.

Dalle nostre esperienze viene nettamente dimostrato che ben 27 specie di microrganismi vivendo in un mezzo povero, hanno concorso alla mineralizzazione della sostanza organica azotata, producendo prima acido nitrico e successivamente acido nitroso ed ammoniaca; che l'azione inversa non si è potuta effettuare mai, anche cambiando le condizioni delle esperienze sino ad avere mezzi poverissimi con l'azoto allo stato di ammoniaca ed in presenza costante dell'ossigeno atmosferico (vedi sopra pag. precedente) abbenchè altri sperimentatori assumino il contrario (1).

Il fatto della presenza dell'acido nitrico nel primo stadio di decomposizione della sostanza organica e la successiva riduzione sino alla ammoniaca, prodotto ultimo di decomposizione, che costantemente resta tale senza subire l'azione inversa dell'ossidazione, non deve spiegarsi, ammettendo che i microrganismi prima ossidano e poi riducono i composti azotati. Questa doppia funzione starebbe in contraddizione coi fatti sin ora osservati ed in urto ai principii scientifici. — Frankland (2) e Warington (3) anch'essi sperimentando l'azione dei microorganismi sopra sostanze azotate, hanno osservato che essi spiegano solamente l'azione riducente. — Abbenchè l'azoto sottomesso all'esperimento fosse allo stato di acido nitrico, cosa che ne dimostra più luminosamente il potere riduttore; purnondimeno l'obbiezione della povertà e ricchezza dei mezzi cade col fatto, che nell'assenza di sostanze proteiche non evvi azione alcuna, mentre coll'aggiunta del peptone in uno e della pappa di carne nell'altra si è manifestato senza dubbio il potere riduttore e mai quello ossidante, avendo avuto fra le mani più di quaranta specie di questi piccoli viventi.

A dare una spiegazione ai fatti da noi osservati non ci resta che unica ipotesi; che l'azoto negli albuminoidi si trovi in stati diversi di azoto amidico, imidico, terziario e quaternario e probabilmente anche allo stato d'ossido. — Quest'ultima supposizione

(1) Gazzetta Chimica anno XVI pag. 505 e s.

(2) Journal of the chemical society — London N.° CCCV. Aprile 1888.

(3) Allgemeine Wiener medicinische Zeitung N. 40 — 20 novembre 1888.

viene avvalorata dagli studii fatti dallo Schützemberger, il quale osservò, che trattando l'albumina con idrato baritico, non tutt'azoto si stacca allo stato di ammoniaca o di ammina, ma ne resta una parte diversamente combinato, e che il rapporto dell'azoto con l'ossigeno nella molecola dell'albumina è N : O :: 2 : 5 — .

Perciò nel primo stadio di decomposizione delle sostanze proteiche quel poco di azoto come ossido esce allo stato di acido nitrico, che successivamente dai batteri (come osservarono Franckland e Warington) viene ridotto in acido nitroso ed ammoniaca, ed il resto dell'azoto amidico, imidico . . . . passa a formare le varie specie di tirosine ed alanine; che in seguito questi composti, abbenchè più stabili, vengono aggrediti dalle forze vitali dei batterii, e completamente decomposti, svolgendosi l'azoto allo stato di ammoniaca.

Così possiamo comprendere la prima apparizione dell'acido nitrico di molto inferiore all'ammoniaca ultima e totale.

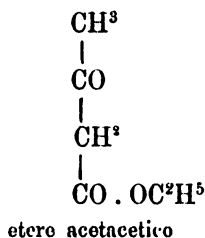
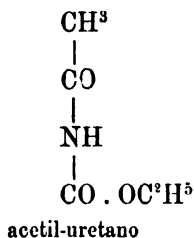
Istituto bacterologico della Città di Palermo, dicembre 1888.

---

**Azione della fenilidrazina sull'acetiluretano.  
Nota preliminare di AMERICO ANDREOCCI**

---

L'acetiluretano differisce dall'etere acetacetico nell'aver al posto del CH<sup>3</sup> un NH



Basandomi su tale analogia di costituzione provai l'azione della fenilidrazina sull'acetiluretano, collo scopo di ottenere un prodotto di condensazione a catena chiusa, contenente nel nucleo tre atomi

di azoto e simile al (1)-fenil-(3) metil-(5)-pirazolone di Knorr; in cui il metilene fosse sostituito da un gruppo imidico. Per conseguire questo fine adoperai il seguente metodo:

Riscaldai a b. m., per due ore, p. 1 di acetiluretano, p. 1,5 di cloridrato di fenilidrazina p. 2,25 di acetato sodico cristallizzato e il tutto disciolto in 20 p. di acqua. Per raffreddamento si separò dal liquido da prima una materia oleosa, poscia un'altra cristallizzata. Concentrando il liquido filtrato, mediante distillazione a pressione ridotta, a mano, a mano si depositò solamente la materia oleosa.

Quest'olio per l'azione dell'acqua bollente o anche lasciato a sè a freddo per 24 a 48 ore spontaneamente si convertì nella stessa sostanza cristallina, che ho notato formarsi insieme all'olio. Non potrei studiare la sostanza oleosa, non solo perchè instabile; ma ancora perchè inquinata da impurità (come anilina, resine ecc.) Purificai la sostanza solida, cristallizzata già dall'acqua, sciogliendola nell'etere acetico e precipitandola poi con etere petrolico; lavai il precipitato con quest'ultimo liquido. Cristallizzata dall'etere acetico si presenta in belle tavole incolore di apparente forma esagonale, che fondono fra 166 e 167°. È pochissimo solubile nell'acqua fredda; abbastanza solubile in quella calda e nell'etere; ancor più nell'etere acetico ed alcool. Col cloruro ferrico dà una colorazione rosso bruno.

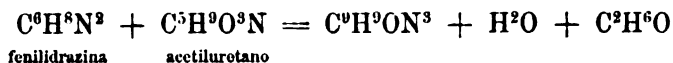
I dati analitici portano alla formola  $C^9H^9ON^3$ :

I. 0,2165 gr. danno 0.4917 di  $CO^2$  e 0,1027 di  $H^2O$

II. 0,3315 „ „ 71,5 cc. di azoto a  $23^0$  e mm. 755,4 di pressione.

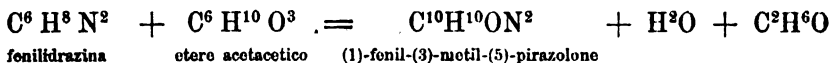
	calcolato per	trovato	
	$C^9H^9ON^3$	I	II
C	61,72	61,94	—
H	5,14	5,27	—
N	24,00	—	24,15

La formola  $C^9H^9ON^3$  spiega come la condensazione, della fenilidrazina coll'acetiluretano, sia avvenuta mediante eliminazione di una molecola d'acqua e di una d'alcool secondo questa equazione:

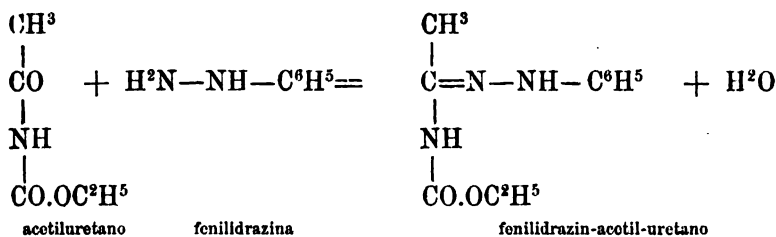


fenilidrazina                      acetiluretano

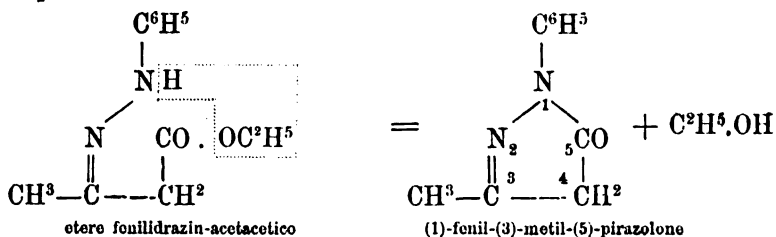
La formazione di questa nuova sostanza presenta la più perfetta analogia con quella del (1)-fenil-(3)-metil-(5)-pirazolone, ottenuto da *L. Knorr* (\*) per l'azione della fenilidrazina sull'etere acetacetico; nella qual reazione, si eliminano pure una molecola di acqua ed una d'alcool.



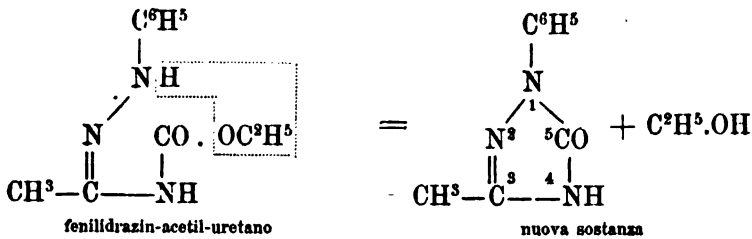
In quanto all'olio, che ho notato formarsi da prima nella reazione della fenilidrazina sull'acetiluretano, esso può considerarsi il prodotto intermedio della reazione stessa, del tutto simile al composto idrazinico dell'etere acetacetico  $\text{CH}^3 - \text{C} \begin{array}{l} / \text{CH}^2 - \text{CO}^2.\text{C}^6\text{H}^5 \\ \backslash \text{N} - \text{NH} - \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$  che il *Knorr* dimostrò essere la sostanza madre del (1)-fenil-(3)-metil-(5)-pirazolone. Stando a tale analogia posso supporre, sin d'ora, che il detto olio sia l'idrazina dell'acetiluretano formatasi per semplice eliminazione di una mol. d'acqua.



La facile trasformazione dell'olio nel composto cristallino, già descritto sopra, (riferendomi sempre ai lavori del *Knorr* sulla costituzione del (1)-fenil-(3)-metil-(5)-pirazolone) potrebbe pure spiegarsi ammettendo che l'eliminazione della molecola di alcool avvenga a spese dell'ossietile e dell'atomo d'idrogeno appartenente all'NH del residuo idrazinico; come può vedersi comparando queste due equazioni:



(\*) *Annalen de Chemie* 238, 147.



Il comportamento chimico di questa nuova sostanza ha qualche somiglianza con quello del pirrolo. Ha essa infatti come questo proprietà acide per l'idrogeno imidico esistente nel nucleo; inquantochè si discioglie a freddo nella soluzione d'idrato potassico e ne precipita inalterata per l'aggiunta di acido cloridrico o anche per l'azione di una corrente di anidride carbonica. Non forma sali cogli acidi; poichè cristallizza inalterata per raffreddamento della sua soluzione fatta nell'acido cloridrico concentrato e bollente. Si rassomiglia poi di più al (1)-fenil-(3)-metil-(5)-pirazolone per il fatto che dà un sale d'argento neutro ed uno acido.

*Sale neutro d'argento.* —  $\text{C}^9\text{H}^8\text{ON}^3\text{Ag}$ , precipitò in fiocchi bianchissimi, quando alla soluzione acquosa e tiepida della nuova sostanza, aggiunsi una soluzione di nitrato d'argento ammoniacale. Questo sale è del tutto insolubile nell'acqua, anche bollente, è molto stabile, resiste all'azione della luce e del calore sin verso  $200^\circ$ ; fonde a questa temperatura con incipiente decomposizione.

L'analisi porta alla formola  $\text{C}^9\text{H}^8\text{ON}^3\text{Ag}$ .

0,2050 gr. danno 0,0778 di Ag.

	calcolato per $\text{C}^9\text{H}^8\text{ON}^3\text{Ag}$	trovato
Ag	38,29	37,95

*Sale acido d'argento.* —  $\text{C}^9\text{H}^8\text{ON}^3\text{Ag} + \text{C}^9\text{H}^9\text{ON}^3$ , l'ottenni facendo bollire per qualche tempo la soluzione acquosa del nuovo composto con nitrato d'argento. Sul primo si depositò un po' di sale neutro, ch'eliminaì (stante la sua insolubilità) filtrando la soluzione calda; la quale poi per raffreddamento depositò il sale argenteo acido, sotto forma di laminette iridescenti. Questo sale acido è stabile quanto l'altro; anzi può fondere senza decomporsi. I dati analitici portano alla formola  $\text{C}^9\text{H}^8\text{ON}^3\text{Ag} + \text{C}^9\text{H}^9\text{ON}^3$ .

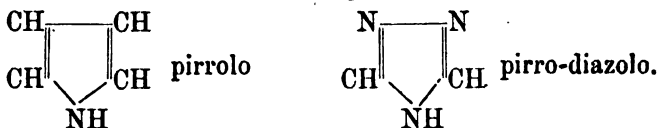
I. 0,1992 gr. danno 0,3435 di  $\text{CO}^2$  e 0,0700 di  $\text{H}^2\text{O}$ .

II. 0,2812 " " 47 cc. di azoto a  $23^\circ,2$  e mm. 754 di pressione

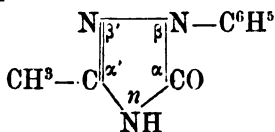
III. 0,2662 " " 0,0624 di Ag.

	calcolato per $C^9H^8ON^3Ag + C^9H^9ON^3$	trovato		
		I	II	III
C	47,26	47,03	—	—
H	3,71	3,90	—	—
N	18,38	—	18,66	—
Ag	23,65	—	—	23,46

Questo mio nuovo prodotto di condensazione sarebbe il derivato d'un pirrolo ipotetico, che propongo chiamare *pirro-diazolo*, dove al posto di due metini consecutivi sta il gruppo diazoico; come si può rilevare facilmente dalle due seguenti formole :



La nuova sostanza pertanto avrebbe la formola :



e conservando la nomenclatura, già adottata per simili sostanze, specialmente quella del *Prof. Ciamician*, propongo chiamarla *α'-metil-β-fenil-pirro-diazolone*.

Ho già iniziato studi per comprovare la sua formola di costituzione e fin d'ora accenno il fatto di aver ottenuto un composto metilato, che starebbe alla nuova sostanza, come l'antipirina sta al fenilmetilpirazolone di *Knorr*.

Questo derivato metilato l'ottenni per l'azione dello joduro di metile sul composto sodico del α'-metil-β-fenil-pirro-diazolone, scaldando in apparecchio a ricadere per un'ora. Distillato l'eccesso di joduro di metile, disciolsi la massa restata con acqua ed estrassi poi un etere, dalla soluzione acquosa, il composto metilato. Purificai questa sostanza cristallizzandola, prima dal miscuglio di etere acetico e petrolico poi dall'acqua.

Cristallizza in lunghi prismi di forma aciculare che fondono a 83°. La sua solubilità nei diversi solventi è presso a poco simile a quella dell'antipirina; come questa infatti è facilmente solubile nell'acqua, alcool, cloroformio; invece poco solubile nell'etere e nella ligroina.

Mi riservo fra breve di pubblicare i risultati delle ulteriori ricerche.

**Sopra alcune deduzioni della teoria di van't Hoff  
sull'equilibrio chimico nei sistemi disciolti allo stato diluito;**

**Nota seconda del Prof. STEFANO PAGLIANI.**

1. Le determinazioni, che servono meglio a stabilire la relazione fra la solubilità dei sali e la temperatura, sono quelle sulle quali Nordenskiöld (*Pogg. Ann.* 1869, cxxxvi, 309) ha basato il calcolo delle espressioni logaritmiche della solubilità di alcuni sali, e di queste mi sono servito (1).

Quanto ai calori di soluzione ho applicato specialmente quelli trovati da Winkelmann (*Pogg. Ann.* 1873, 149, 22), da Pickering (*Trans. Chem. Soc.* 1887, 52, 290), e da Tilden (*Proc. Roy. Soc.* 1884-85, 38, 401). Riguardo ai valori di Winkelmann debbo far notare che nella loro determinazione è stato adottato per calore specifico della soluzione un valore dedotto indirettamente dalla misura dello abbassamento di temperatura prodotto dalla soluzione del sale nell'acqua e ammettendo che il calore di soluzione varii poco colla temperatura, ciò che non è generalmente. Perciò nei miei calcoli mi sono servito dei valori del calore di soluzione dedotti direttamente dai dati sperimentali, non di quelli che si calcolano dalle formole di interpolazione, proposte dall'autore. Riguardo ai valori del Pickering non ho adottato quelli che egli dà come definitivi nelle tabelle, dove le temperature sono date a intervalli di un grado, presentando essi molte irregolarità, ma ho calcolato i valori medii dei calori di soluzione risultanti dai dati diretti delle sue esperienze, li ho costruiti graficamente, e, per quelli per cui fu possibile, ho calcolato una formola di interpolazione della forma  $Q = a + b t + c t^2$  (vedasi l'annotazione in fine di questa nota).

Per la variazione della solubilità dei sali colla temperatura abbiamo, come ho detto, delle espressioni logaritmiche, generalmente della forma:

$$\log S = - a + b t - c t^2$$

(1) Ancora recentemente ENGEL (*Ann. Chim. Phys.* [6], 13, 132, 1888) faceva osservare come le determinazioni più esatte della solubilità dei sali a diverse temperature sono quella del GAY-LUSSAC, poi verrebbero quelle di von MULDER, indi di KREMER e finalmente di POGGIALE.



nella quale  $S$  è la quantità di sale che si scioglie nell'unità di peso di acqua alla temperatura  $t$ . Quindi si deduce

$$\frac{d \log S}{dt} = b - 2ct.$$

Ora, stando alla relazione (1) del van't Hoff  $\frac{d \log \text{nat } C}{dT} = \frac{Q}{2 \cdot T^2}$ , quando si ha assorbimento di calore nella soluzione  $\frac{d \ell C}{dT}$  deve essere positivo; quando si ha sviluppo, deve essere negativo. Dalla espressione di  $\frac{d \log S}{dt}$  ricaviamo che il limite di temperatura, fino al quale  $d \ell C$  sarà positivo è dato dalla eguaglianza  $b - 2ct = 0$ , quindi  $t = \frac{b}{2c}$ . Se questa temperatura è più alta del limite superiore delle temperature, per le quali la equazione di solubilità data è valevole, allora vuol dire che per questo intervallo di temperatura la relazione di van't Hoff deve verificarsi, almeno per le soluzioni di concentrazione corrispondente alla composizione delle soluzioni sature alle temperature, a cui si riferisce la equazione di solubilità; se quella temperatura limite è inferiore, ciò significa che per tutto il detto intervallo di temperatura—se la temperatura limite è inferiore alla minima, che vi corrisponde, oppure per una frazione soltanto di esso, se quella è inferiore soltanto alla massima—la relazione di van't Hoff non si verifica, almeno per le corrispondenti concentrazioni.

*Solfato potassico.* — L'espressione logaritmica, calcolata da Nordenskiöld sopra dati di esperienze proprie, e per i limiti di temperatura  $0^\circ$  a  $100^\circ$  è la seguente:

$$\log S = -1,1061 + 0,008117 t - 0,00003245 t^2$$

dalla quale si calcola la temperatura limite  $t = 125^\circ$ ; quindi la relazione del van't Hoff dovrebbe verificarsi fino alla temperatura di  $125^\circ$ , per le concentrazioni comprese fra 0,078 e 0,24 di sale per 1 di acqua.

I dati del Tilden ci permettono di verificare la equazione (1) per una concentrazione compresa fra quei limiti. Egli ha determinato il calore di soluzione a diverse temperature di una molecola di sale in 100 molecole d'acqua, ciò che corrisponde ad una

concentrazione di 1 di sale per 10, 26 di acqua. Qui appresso riporto i risultati delle determinazioni del Tilden ed i valori calcolati di  $i$ :

$t = 15^{\circ},2$	$Q = 5338$	$i = 1,96$
$t = 23^{\circ},8$	$Q = 5192$	$i = 1,95$
$t = 37^{\circ},15$	$Q = 4886$	$i = 1,93$
$t = 45^{\circ},0$	$Q = 4730$	$i = 1,95$

si vede come la relazione del van't Hoff è verificata in modo assai soddisfacente. Dai dati di Raoult (1 di sale per 100 di acqua) si ottiene  $i = 2,11$ . Secondo Arrhenius  $i = 2,33$  (1 di sale per 1000, di acqua).

Dal coefficiente isotonico di H. de Vries (*Zeit. f. Phys Chem.* 1888, II, 427 e 1889, III, 109) si deduce per una concentrazione di 1 di sale per 28,7 di acqua  $i = 1,95$ .

Sul calore di soluzione del solfato potassico abbiamo ancora i dati del Pickering. La concentrazione relativa però è di 1 di sale per 45 di acqua. Da essi ho calcolato l'espressione:

$$Q = 8376 - 119,60t + 1,0474t^2$$

Riporto nella tabella seguente i valori trovati ed i calcolati:

$t$	Q trovato	Q calcolato
19°,92	6406	6410
16°,93	6666	6652
14°,94	6834	6821
13°,35	6914	6912
11°,98	7092	7093
10°,01	7299	7284
6°,97	7589	7593
4°,16	7864	7897
3°,02	8024	8024

Come si vede l'equazione calcolata rappresenta abbastanza bene i dati della esperienza.

Ho calcolato poi per le temperature 3°, 10°, 20° i valori di Q e di *i* ed ottenni i seguenti valori:

$t = 3^\circ$	$Q = 8375$	$i = 2,82$
$t = 10^\circ$	$Q = 7285$	$i = 2,64$
$t = 20^\circ$	$Q = 6404$	$i = 2,37.$

Il valore di *i* così calcolato diminuirebbe adunque col crescere della temperatura. La relazione del van't Hoff quindi non si verifica per la concentrazione di 1 p. di sale per 45 di acqua.

Il confronto fra i valori di *i*, calcolati secondo i risultati di Tilden e di Pickering, ad una stessa temperatura darebbe che *i* diminuisce col crescere della concentrazione, così pure quello fra gli altri valori di *i*.

Riguardo al solfato potassico aggiungerò che il risultato al quale si è arrivati, calcolando la temperatura limite, fino alla quale può verificarsi la relazione del van't Hoff viene in certo modo confermato dalle determinazioni di Etard (*Zeit. f. Phys. Chem.* 1888 p. 433) sulla variazione della solubilità del solfato potassico a temperature superiori a 100°. Egli trova che a cominciare dalla temperatura di 163° fino a quella di 220° non si ha variazione nella solubilità del sale, quindi  $d \log C = 0$ . Se si considera che la temperatura di 125° fu calcolata mediante le costanti di una espressione valevole soltanto fra 0° e 100°, si vede come i due risultati non sono molto discordanti.

*Nitrato di sodio* --- L'espressione logaritmica della solubilità calcolata dal Nordenskiöld sopra i risultati delle proprie esperienze per l'intervallo di temperatura 0° a 120° è la seguente :

$$\log S = -0,1364 + 0,003892 t - 0,0000003 t^2.$$

Da essa si calcola una temperatura limite superiore a 120°. Quindi fra 0° e 120°, almeno per le concentrazioni comprese fra 0,73 e 2,114 p. di sale per 1 di acqua, deve verificarsi un assorbimento di calore nella soluzione e siccome  $\frac{d_1 \log C}{d \log C} > 1$  dovrebbe pure essere  $\frac{Q_1}{Q} > 1$ . Invece le determinazioni di Winkelmann e di Tilden dimostrano bensì che nella soluzione del nitrato di

sodio si ha assorbimento di calore nella soluzione, ma risulterebbe  $\frac{Q_1}{Q} < 1$ . Bisogna però subito notare che le concentrazioni delle soluzioni risultanti, da essi studiate, sono inferiori a quella che corrisponde alla soluzione satura del sale a 0°.

Le soluzioni studiate da Winkelmann hanno una concentrazione variabile fra 0,03 e 0,70 di sale per 1 di acqua. Nella tabella seguente P è il peso di acqua, nella quale veniva sciolta l'unità di peso del sale,  $t_1, t_2, t_3, t_4$  sono le temperature, alle quali corrispondono i calori di soluzione  $Q_1, Q_2, Q_3, Q_4$ , relativi alla diluizione P, ma riferiti alla molecola del sale, e dedotti direttamente dai dati sperimentali del Winkelmann;  $i_1, i_2, i_3, i_4$  sono i valori calcolati di  $i$  rispettivi.

P	$t_1$	$Q_1$	$i_1$	$t_2$	$Q_2$	$i_2$	$t_3$	$Q_3$	$i_3$	$t_4$	$Q_4$	$i_4$
26.8	1.49	5200	3.84	23.12	5126	3.17	—	—	—	56.46	4215	2.18
20.8	2.58	5125	3.77	23.39	4593	2.83	—	—	—	52.26	4121	2.19
17.8	2.63	5064	3.71	23.21	4546	2.80	—	—	—	54.35	4059	2.13
11.9	3.53	4877	3.56	23.35	4422	2.73	—	—	—	52.65	4094	2.17
8.8	4.93	4642	3.37	27.23	4282	2.66	—	—	—	52.06	3972	2.11
6.0	7.31	4337	3.06	27.89	4091	2.52	—	—	—	54.34	3876	2.02
5.2	8.61	4194	2.95	28.00	3988	2.47	—	—	—	56.21	3811	1.97
4.0	—	—	—	18.82	3859	2.54	35.81	3790	2.23	55.09	3677	1.92
3.196	—	—	—	19.45	3687	2.41	35.59	3659	2.15	56.46	3563	1.84
2.496	—	—	—	28.75	3495	2.30	40.03	3458	1.98	57.53	3427	1.77
2.001	—	—	—	30.50	3288	2.00	—	—	—	55.95	3304	1.79
1.667	—	—	—	—	—	—	33.21	3175	1.90	54.57	3289	1.70
1.427	—	—	—	—	—	—	32.17	3032	1.82	58.92	3118	1.59

Come si vede la relazione del van't Hoff non si verifica colle soluzioni di Winkelmann, ma ciò può dipendere da che le concentrazioni corrispondenti sono inferiori a quelle delle soluzioni sature di nitrato sodico fra 0° e 120°, poichè a misura che la concentrazione della soluzione si avvicina a quella che corrisponde alla soluzione satura a 0°, le differenze fra i valori di  $i$  alle diverse temperature si fanno sempre minori. Di più si vede come col variare della concentrazione può mutare il senso nel quale varia il calore di soluzione colla temperatura; mentre per soluzioni di concentra-

zione minore che quella di 1 di sale per 2 di acqua si ha:  $\frac{Q_1}{Q} < 1$ , per concentrazioni maggiori si ha  $\frac{Q_1}{Q} > 1$ , quindi ci avviciniamo alla condizione richiesta dalla equazione (1), per cui è probabile che per concentrazioni comprese fra 0,73 e 2,11 di sale per 1 di acqua e fra 0° e 120° si verifichi detta equazione. Ciò si vede anche meglio dalla seguente tabella, nella quale le lettere P, t, Q, cogli indici relativi hanno lo stesso significato che nella precedente, ed accanto ai valori del rapporto  $\frac{Q_1}{Q}$  si sono messi i valori rispettivi del rapporto  $\frac{d_1 \log S T_1^2}{d \log S T^2}$ , che chiamerò K.

P	$t_1$	$t_2$	$\frac{Q_2}{Q_1}$	K	$t_3$	$\frac{Q_3}{Q_2}$	K	$t_4$	$\frac{Q_4}{Q_2}$	K	$\frac{Q_4}{Q_3}$	K
26.8	1.49	28.12	0.91	1.20	—	—	—	56.46	0.81	1.43	0.82	1.19
20.8	2.58	28.39	0.90	1.19	—	—	—	52.26	0.80	1.38	0.80	1.16
17.8	2.63	28.21	0.90	1.19	—	—	—	54.35	0.80	1.40	0.89	1.17
11.9	3.53	28.35	0.91	1.18	—	—	—	52.65	0.84	1.38	0.92	1.16
8.8	4.93	27.23	0.92	1.16	—	—	—	52.06	0.86	1.36	0.92	1.17
6.0	7.31	27.89	0.94	1.15	—	—	—	54.34	0.89	1.36	0.94	1.18
5.2	8.61	28.00	0.95	1.14	—	—	—	56.21	0.91	1.36	0.97	1.19
4.0	—	18.82	—	—	35.81	0.98	1.12	55.09	0.95	1.26	0.97	1.12
3.196	—	19.45	—	—	55.59	0.99	1.11	56.46	0.97	1.26	0.97	1.13
2.496	—	28.75	—	—	40.03	0.99	1.07	57.53	0.98	1.19	0.99	1.11
2.00	—	—	—	—	30.50	—	—	55.95	—	—	1.05	1.17
1.667	—	—	—	—	33.21	—	—	54.57	—	—	1.02	1.14
1.427	—	—	—	—	32.17	—	—	58.92	—	—	1.03	1.18

Si vede che il valore del rapporto fra i calori di soluzione a due temperature date cresce col crescere della concentrazione cioè a misura che ci avviciniamo a quella concentrazione, che corrisponde alla soluzione satura a 0°, e tende verso il valore proprio del rapporto fra le variazioni della solubilità per le stesse due temperature.

Confermano la conclusione relativa al valore di  $i$  anche alcuni risultati delle esperienze del Person (*Ann. Chim. Phys.* 1851, [3], 33).

P	<i>t</i>	Q	<i>i</i>
20	22°. 8	4733	3.04
10	20. 1	4464	2.91
5	22. 7	3999	2.55

Questi valori vanno sufficientemente d'accordo con quelli calcolati dai dati del Winkelmann. Non vi si accordano invece quelli che si deducono dai dati del Tilden. La soluzione da lui studiata corrisponde ad una concentrazione di 2,15 di acqua per 1 di sale, ed abbiamo :

$$\begin{aligned}
 t &= 16^\circ, 17 & q &= 4786 & i &= 2, 09 \\
 t &= 54, 61 & q_1 &= 4255 & i &= 2, 23 \\
 \frac{q_1}{q} &= 0, 89 & \frac{d_1 \log S}{d \log S} &= 1, 27 .
 \end{aligned}$$

Dai dati di Raoult (1 di sale per 100 di acqua) si calcola  $i = 1,82$ ; secondo Arrhenius (1 per 1000 di acqua):  $i = 1,82$ . Dal coefficiente isotonico di H. de Vries (1 di sale per 90,5 di acqua)  $i = 1,50$ . Come si vede, havvi poco accordo fra i diversi valori di  $i$ , tenendo conto delle concentrazioni delle soluzioni.

*Cloruro di potassio.*—L'espressione logaritmica del Nordenskiöld, calcolata sui risultati del Gay-Lussac e per l'intervallo di temperatura  $0^\circ$  a  $110^\circ$  è la seguente :

$$\log S = - 0,5345 + 0,003790 t - 0,000009 t^2$$

dalla quale si calcola una temperatura limite superiore a  $110^\circ$ . Quindi in quei limiti di temperatura  $d \log S$  sarebbe positivo, e perciò si dovrebbe avere assorbimento di calore nella soluzione, almeno per le concentrazioni comprese fra 0,292 e 0,593 di sale per 1 di acqua.

Riguardo al calore di soluzione abbiamo le determinazioni di Winkelmann e di Pickering, le quali danno appunto assorbimento di calore nella soluzione del cloruro potassico. Le prime si riferiscono a concentrazioni comprese fra 0,03 e 0,294 di sale per 1

di acqua. Il calcolo della quantità  $i$  ha dato i seguenti risultati :

P	$t_1$	$Q_1$	$i_1$	$t_2$	$Q_2$	$i_2$	$t_3$	$Q_3$	$i_3$
32.9	1.59	4948	3.79	28.16	4034	2.94	53.43	3205	2.31
28.7	1.95	4906	3.75	27.17	4065	2.97	54.61	3221	2.32
17.9	2.81	4769	3.54	26.58	4042	2.95	54.43	3165	2.28
11.4	3.93	4555	3.47	28.17	3927	2.86	54.50	3215	2.32
8.6	7.41	4366	3.29	26.97	3908	2.85	55.32	3123	2.25
6.4	8.26	4277	3.22	27.36	3854	2.81	56.32	3128	2.25
4.94	—	—	—	26.99	3753	2.74	55.39	3091	2.23
3.97	—	—	—	27.46	3662	2.67	55.66	3069	2.21
3.4	—	—	—	27.53	3583	2.61	56.53	3029	2.18

Coi dati di Raoult (1 di sale per 100 di acqua) si calcola  $i = 1,82$ ; secondo Arrhenius (1 per 1000 di acqua) 1,86. Dal coefficiente isotonico di H. de Vries (1 p. di sale per 95,8 di acqua)  $i = 1,54$ . Anche qui abbiamo poco accordo fra i diversi risultati.

Da quei dati già risulta come la variazione di  $i$  colla temperatura diminuisce col diminuire della diluizione, e quindi la relazione di van't Hoff tende a verificarsi per le concentrazioni corrispondenti alle soluzioni sature nei limiti di temperatura, per i quali vale la espressione della solubilità. Questo si riscontra anche meglio se si mettono a confronto i valori del rapporto dei calori di soluzione e quelli del rapporto  $\frac{d_1 \log S T_1^3}{d \log S T^3}$  per la stessa temperatura.

Vediamo pure come, anche per il cloruro potassico il valore di  $i$  calcolato dal calore di soluzione tende per una data temperatura a crescere col crescere della diluizione, come per gli altri sali.

Il Pickering ha determinato i calori di soluzione di una molecola di sale in 400 molecole d'acqua, ciò che corrisponde alla concentrazione 1 di sale per 47,6 di acqua. Dai suoi risultati sperimentali ho calcolato l'espressione (vedasi annotazione in fine):

$$Q = 5279,7 - 51,652 t + 0,36394 t^2.$$

Il calcolo della quantità  $i$  ha dato i seguenti risultati:

$t = 5^\circ$	$Q = 5032$	$i = 3,82$
$t = 15^\circ$	$Q = 4588$	$i = 3,41$
$t = 25^\circ$	$Q = 4218$	$i = 3,09$

Questi valori confermano il risultamento che  $i$ , così calcolato, cresce colla diluizione.

*Cloruro di ammonio.* — L'espressione logaritmica calcolata da Nordenskiöld sui risultati di G. Lindström per l'intervallo di temperatura 0 a  $90^\circ$  è la seguente:

$$\log S = -0,5272 + 0,005483 t - 0,00001732 t^2$$

Da essa si calcola una temperatura limite superiore a  $90^\circ$ . Adunque, nei limiti di concentrazione compresi fra 0,297 e 0,672 di sale per uno di acqua e fra  $0^\circ$  e  $90^\circ$ ,  $dI_C$  sarebbe positivo e quindi nella soluzione del cloruro d'ammonio si deve avere assorbimento di calore.

Le determinazioni di Winkelmann danno per risultato che per concentrazioni comprese fra 0,03 e 0,25 di sale per 1 di acqua si ha assorbimento di calore nella soluzione.

Nella tabella seguente riportiamo i risultati sperimentali ed i valori calcolati di  $i$ .

P	$i_1$	$Q_1$	$t_1$	$t_2$	$Q_2$	$i_2$	$t_3$	$Q_3$	$i_3$
33. 0	1. 74	4421	2. 33	27. 77	3648	1. 75	—	—	—
17. 5	3. 38	4335	2. 27	27. 24	3575	1. 72	—	—	—
10. 0	—	—	—	20. 71	3761	1. 85	37. 79	3313	1. 54
6. 67	—	—	—	17. 30	3840	1. 91	40. 12	3268	1. 51
4. 00	—	—	—	18. 48	3762	1. 86	37. 77	3377	1. 67

Coi dati di Raoult (1 di sale per 100 di acqua) si calcola  $i = 1,88$ . Arrhenius (1 di sale per 1000 di acqua) ha calcolato  $i = 1,84$ . Dal coefficiente isotonicò di H. de Vries (1 di sale per 126 di acqua)  $i = 1,55$ .

L'equazione di van't Hoff anche per questo sale sembra verificarsi meglio per le soluzioni meno diluite, e quindi se ne può trarre la stessa conclusione che per gli altri sali.



*Nitrato potassico.* — L'espressione logaritmica, calcolata da Nordenskiöld sopra i dati sperimentali del Gay-Lussac, per le temperature fra 0° e 100° è la seguente (1):

$$\log S = -0,8755 + 0,0200 t - 0,00007717 t^2$$

dalla quale si deduce per temperatura il limite  $t = 130^\circ$ . Quindi fra quei limiti di temperatura e per le concentrazioni comprese fra 0,133 e 2,198 di sale per 1 di acqua  $d/C$  è positivo e dovrebbe verificarsi la relazione di van't Hoff.

Le soluzioni studiate da Winkelmann hanno una concentrazione variabile fra 0,03 e 0,20 di sale per 1 di acqua. Raccogliamo nella seguente tabella i risultati della esperienza e del calcolo.

P	$t_1$	$Q_1$	$i_1$	$t_2$	$Q_2$	$i_2$	$t_3$	$Q_3$	$i_3$
32.73	5.50	8831	1.29	27.64	8096	1.24	55.30	7130	1.25
24.10	4.33	8681	1.26	27.13	7938	1.21	58.04	7024	1.26
17.89	3.19	8379	1.22	26.52	7808	1.19	60.75	6901	1.27
11.9	—	—	—	27.60	7649	1.16	61.01	6758	1.24
9.0	—	—	—	27.06	7552	1.18	57.70	6793	1.22
6.53	—	—	—	27.47	7209	1.10	59.70	6551	1.19
5.05	—	—	—	27.43	7000	1.07	60.93	6452	1.19

Abbiamo per il nitrato potassico anche le determinazioni di Persson, le quali portano ai seguenti risultati:

P	$t_1$	$Q_1$	$i_1$	$t_2$	$Q_2$	$i_2$
20	5.71	8725	1.25	19.7	8133	1.22
10	5.5	8095	1.16	23.6	7339	1.19
5.5	—	—	—	30.2	6953	1.07

Questi valori di  $i$  vanno abbastanza bene d'accordo con quelli che si ottengono dai dati di Winkelmann.

(1) Nella espressione data nella memoria di NORDENSKIÖLD deve essere occorso un errore di stampa. Invece di  $0,2003 \frac{t}{100}$  dovrebbe essere scritto  $2,0003 \frac{t}{100}$ .

I dati delle determinazioni di Tilden, che si riferiscono ad una concentrazione di 1 di sale per 17,8 di acqua danno i seguenti risultati:

$t = 15^{\circ} 5$	$Q = 7977$	$i = 1.18$
$t = 34^{\circ} 5$	$Q = 7814$	$i = 1.22$
$t = 53^{\circ} 3$	$Q = 7541$	$i = 1.30$

Anche questi valori concordano abbastanza bene con quelli sopra riportati.

Dai risultati di Pickering sul calore di soluzione del nitrato potassico nell'acqua nella proporzione di 1 di sale per 35,6 di acqua si calcola l'espressione:

$$Q = 9158,8 - 47,338 t + 0,44955 t^2$$

Calcolando i valori di  $i$  per le temperature  $5^{\circ}$ ,  $15^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$  si ottiene: per  $t = 5^{\circ}$   $i = 1,31$ ; per  $t = 15^{\circ}$   $i = 1,27$ ; per  $t = 25^{\circ}$   $i = 1,25$  valori, che vanno d'accordo cogli altri.

In generale vediamo che il valore di  $i$ , calcolato con questo metodo, anche per nitrato potassico tende a crescere col crescere della diluizione.

Dai dati di Raoult (1 di sale per 100 di acqua) si calcola  $i = 1,67$ . Secondo Arrhenius (1 per 1000 di acqua)  $i = 1,81$ . Dal coefficiente isotonico di H. de Vries (1 per 76,2 di acqua) si deduce  $i = 1,50$ .

La relazione di van't Hoff, contrariamente a quello che si è osservato per nitrato sodico e pel solfato potassico, si verificherebbe meglio per le soluzioni più diluite.

*Cloruro di Sodio.*— L'espressione logaritmica calcolata dal Nordenskiöld sui risultati, in parte proprii, in parte del Gay-Lussac, per le temperature comprese fra  $1^{\circ},5$  e  $110^{\circ}$  è la seguente:

$$\log S = - 0.4484 + 0,000105t + 0,00000319 t^2$$

Essa per concentrazioni variabili fra 2, 8 e 2, 5 di acqua per 1 di sale dimostra che  $d \log S / d \log C$  è sempre positivo nei limiti di temperatura indicati ma  $\frac{d \log S}{d \log C}$  risulta maggiore dell'unità, e quindi dovrebbe essere  $\frac{Q_1}{Q} > 1$ .

Invece le determinazioni di Person, di Winkelmann e di Pickering dimostrano bensì che nella soluzione del cloruro di sodio si ha assorbimento di calore, ma che però  $\frac{Q_1}{Q} < 1$ . È bensì vero che le concentrazioni, a cui si riferiscono sono tutte minori del limite inferiore sopra indicato, ma i risultati di Winkelmann non permettono di dire che in quei limiti di concentrazione possa diventare  $\frac{Q_1}{Q} > 1$ , come si vede nel quadro seguente, nel quale  $\lambda$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  sono i calori di soluzione dati direttamente dal Winkelmann e riferiti all'unità di peso del sale.

P	$t$	$\lambda$	$t_1$	$\lambda_1$	$t_2$	$\lambda_2$	$t_3$	$\lambda_3$	$\frac{\lambda_1}{\lambda}$	$\frac{\lambda_2}{\lambda}$	$\frac{\lambda_3}{\lambda}$
82.37	18.67	19.50	—	—	43.38	8.79	—	—	—	0.45	—
19.40	18.73	17.76	—	—	43.37	9.30	—	—	—	0.52	—
9.05	17.42	14.99	31.97	10.96	—	—	46.76	6.37	0.73	—	0.42
5.84	17.46	12.32	32.30	9.12	—	—	46.38	5.92	0.74	—	0.48
3.84	17.21	9.41	33.96	6.98	—	—	—	—	0.74	—	—

I valori che si ottengono del coefficiente  $i$  da questi dati sono talmente differenti da quelli ottenuti cogli altri metodi e da quelli relativi a sali analoghi, da doverli ritenere assolutamente come inattendibili.

*Conclusioni riguardo ai sali.* — Gli esempi addotti mi sembrano sufficienti per dimostrare che la relazione di van't Hoff non ha quel carattere di generalità che parrebbe a tutta prima dovesse avere.

Vediamo pure come il valore di  $i$ , calcolato con questo metodo, come cogli altri, diminuisce col crescere della concentrazione, contrariamente a quanto vorrebbe la teoria.

Se passiamo ora al corollario già nella prima nota indicato, della relazione del van't Hoff riguardo alla uguaglianza di segno della variazione della solubilità colla temperatura e della variazione termica che accompagna l'atto della soluzione noi troviamo che esso soffre molte eccezioni, cioè in molti casi abbiamo sviluppo di calore nella soluzione, accompagnato da aumento di solubilità colla temperatura, in altri assorbimento di calore nella soluzione e diminuzione

di solubilità col crescere della temperatura. Le eccezioni si presentano specialmente nei sali.

Così fra i cloruri fanno eccezione i cloruri di Litio, di Bario, di Stronzio, di Calcio, di Magnesio e di Cadmio, per i quali mentre si ha aumento di solubilità colla temperatura, si ha sviluppo di calore nella soluzione. Noto poi che per i cloruri di Magnesio e di Cadmio si ha non solo sviluppo di calore nella soluzione del sale anidro, ma anche del sale idrato.

E per quella stessa ragione fanno anche eccezione fra i bromuri, quelli di Bario, di Stronzio, e di Calcio; fra i ioduri quelli di Sodio e di Calcio; fra i nitrati quelli di Litio e di Calcio; fra i solfati quelli di Calcio, di Magnesio, di Zinco e di Cadmio. Per il solfato di Cadmio noto pure che si ha sviluppo di calore anche per il sale idrato, mentre si ha aumento di solubilità colla temperatura.

Fra i liquidi, potremmo citare il Solfuro di Carbonio ed il Cloroformio; la solubilità del primo nel secondo diminuisce collo aumentare della temperatura, quantunque nella mescolanza dei due liquidi si abbia assorbimento di calore.

Una prima ragione delle divergenze fra le conseguenze della teoria del van't Hoff ed i risultati sperimentali si può trovare in ciò che per dedurre la sua relazione il van't Hoff applica le leggi generali dell'equilibrio nelle soluzioni, la seconda delle quali suppone che la trasformazione dell'un sistema nell'altro avvenga a volume costante. Ora questo, come non è il caso delle soluzioni dei gas molto solubili, così non lo è pure quello delle soluzioni dei sali, specialmente dei sali anidri (Gerlach. *Zeits. f. anal. Chem.* 1887, 26, e 1888, 27).

2. *Confronto della espressione finora considerata di  $i$  con quella dedotta dalla diminuzione di tensione nelle soluzioni e colle deduzioni teoriche del Kirchhoff relative a questo fenomeno.*

Si potrà inoltre trovare per i sali ancora una spiegazione di quelle divergenze ponendo a raffronto i risultati di quella discussione con quelli di un'altra fatta dietro lo studio di un altro fenomeno relativo alle soluzioni, quale è quello della diminuzione della tensione di vapore che si osserva in un liquido, quando in esso si scioglie un corpo solido.

Il van't Hoff ha dimostrato che la quantità  $i$  si può anche de-

durre dalla diminuzione di tensione prodotta in un liquido dalla soluzione di un corpo in esso, e chiamando  $M$  il peso molecolare di un corpo,  $F$  la tensione di vapore del liquido puro ad una temperatura data,  $F_1$  la tensione di vapore della soluzione che contiene 1 per 100 del corpo si avrebbe

$$i = 5,6 M \frac{F - F_1}{F} \quad (1).$$

Quindi per la concentrazione ora indicata e per la temperatura  $T$  si dovrebbe anche avere

$$5.6 M \frac{F - F_1}{F} = \frac{Q}{\frac{dC}{dT} T^2} \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (2)$$

Ora supponendo di considerare solo quei limiti di temperatura per i quali  $\frac{dC}{dT}$  è positivo, per quei sali per i quali  $Q$ , calore assorbito nella soluzione, è positivo, noi abbiamo che generalmente esso diminuisce col crescere della temperatura, e quindi il secondo membro della equazione (2) deve diminuire col crescere della temperatura, come difatti abbiamo osservato per tutti i sali considerati. Quindi, supposto  $M$  costante,  $\frac{F - F_1}{F}$  dovrebbe pure diminuire e quindi  $\frac{F_1}{F}$  crescere.

Invece Tammann (*Wied. Ann.*, 1885.24) ha trovato sperimentalmente che per i sali  $K_2SO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $KCl$ ,  $NaNO_3$ ,  $NH_4Cl$  il rapporto  $\frac{F_1}{F}$  diminuisce.

Quello stesso nostro risultamento sarebbe pure in opposizione

(1) Faccio osservare per incidenza che se fosse esatta la legge di Prinsop, cioè  $F - F_1$  fosse indipendente per una data concentrazione dalla temperatura, se fosse vera la regola enunciata dal Tammann, secondo la quale per le soluzioni diluite di uguale concentrazione e ad una stessa temperatura di sali di costituzione analoga le diminuzioni nella tensione di vapore sarebbero inversamente proporzionali ai pesi molecolari dei sali sciolti, allora  $i$  dovrebbe essere uguale per sali di costituzione analoga, ma nè l'una nè l'altra si verificano esattamente, come ha dimostrato il Tammann stesso (*Mem. Acad. St-Petersbourg*, vol. XXXV, n. 9, 1887). Quindi non è rigoroso, l'attribuire, come ha fatto il van't Hoff nella sua Memoria, ad un sale un valore di  $i$  identico a quello appartenente ad un altro sale, solo perchè di costituzione analoga.

colle deduzioni teoriche del Kirchhoff (1) il quale partendo dalle leggi della Termodinamica avrebbe stabilito una relazione fra la variazione di calore, che avviene nella soluzione di un sale nell'acqua ed il valore di  $\frac{F_1}{F}$ . Secondo tale relazione questo rapporto sarebbe indipendente dalla temperatura, quando nella diluizione della soluzione salina non si ha variazione di calore; aumenterebbe coll'aumentare della temperatura quando un sale si scioglie con sviluppo di calore, diminuirebbe invece colla temperatura quando un sale si scioglie con assorbimento di calore.

Ma anche queste deduzioni teoriche del Kirchhoff non vanno sempre d'accordo coi risultati sperimentali, come lo ha dimostrato il Tammann; difatti egli ha trovato che per parecchi sali, specialmente i sali idrati, il rapporto  $\frac{F_1}{F}$  cresce col crescere della temperatura, quantunque questi sali si sciolgano con assorbimento di calore.

Però faccio osservare come il Tammann, in questa prima memoria, ha posto fra i sali solubili con assorbimento di calore alcuni, i quali invece si sciolgono con sviluppo di calore. Tali sono:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Be}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Per questi sali il rapporto  $\frac{F_1}{F}$  va crescendo colla temperatura, quindi soddisfano alle deduzioni teoriche del Kirchhoff.

Resterebbero i seguenti sali, che non vi soddisfano:

$\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KFl}$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , (1)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

(1) *Pogg. Ann.*, 1858, 103, p. 194.

(1) Non so per quali ragioni il TAMMANN adotti in questa sua prima Memoria per alcuni sali delle formole e dei pesi molecolari, che non sono quelli che comunemente si adottano. Così le formole seguenti:  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Quindi sarebbero a ripetersi tutti i calcoli delle diminuzioni di tensione relative molecolari, se non fosse che il confronto fra questi valori presi alla temperatura di ebollizione dell'acqua per le soluzioni più diluite non può avere un grande interesse, non sapendosi quale sarà la costituzione dell'idrato salino che entra a formare quelle soluzioni.

Per gli altri sali citati dal Tammann cioè  $\text{Li Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , non ho potuto trovare i dati dei calori di soluzione.

Ora per il cloruro di Sodio, il nitrato di Litio e per i sali anidri corrispondenti a parecchi di questi idrati sopra citati cioè:  $\text{Li Cl}$ ,  $\text{Sr Cl}_2$ ,  $\text{Mg Cl}_2$ ,  $\text{Ca Cl}_2$ ,  $\text{Ba Br}_2$ ,  $\text{Sr Br}_2$ ,  $\text{Ca Br}_2$ ,  $\text{Mg SO}_4$ ,  $\text{Zn SO}_4$  noi abbiamo trovato che la relazione di van't Hoff non si verifica.

Ma per i sali idrati corrispondenti, per i quali  $Q$  e  $\frac{dC}{dT}$  sono ambedue positivi, la relazione di van't Hoff, potrà valere per determinate temperature, e anche variare allora d'accordo i due membri della equazione (2), quindi la variazione del rapporto  $\frac{F_1}{F}$  può essere del segno voluto dai risultati dell'esperienza.

Quindi vediamo che, se si considerano i sali in soluzione allo stato anidro, la relazione di van't Hoff o non va d'accordo coi risultati dell'esperienza relativi alle tensioni di vapore e colle deduzioni teoriche del Kirchhoff, oppure non si verifica in uno dei suoi diretti corollari.

Ma allo stesso modo che il Tammann, spiega la divergenza dei suoi risultati per molti sali dalle deduzioni teoriche del Kirchhoff ammettendo che col crescere della temperatura avvenga una separazione parziale o totale dell'acqua di idratazione, così anche noi possiamo qui mettere d'accordo la relazione del van't Hoff coi risultati sperimentali del Tammann ed i teorici del Kirchhoff facendo la stessa ipotesi.

Diffatti supponiamo che alle temperature più basse un sale si trovi in soluzione non allo stato anidro, ma che ciascuna molecola di esso sia unita ad un determinato numero di molecole di acqua, variabile colla temperatura in modo che col crescere della temperatura quest'acqua di idratazione si separi, allora la quantità  $M$  nel primo membro della equazione (2) decresce collo aumentare della temperatura e quindi i valori che essa va assumendo possono essere tali che, anche crescendo  $\frac{F-F_1}{F}$  per i sali

anidri della prima serie considerata, come vogliono i risultati sperimentali del Tammann, il 1° membro decresca collo aumentare

della temperatura come decresce il 2° membro, secondo i risultati della determinazione del calore di soluzione e della solubilità per gli stessi sali.

Per i sali della seconda serie, se noi li consideriamo allo stato idrato, con diversi gradi di idratazione, essi non solo possono soddisfare alla relazione del van't Hoff, ma anche ai risultati sperimentali del Tammann ed ai teorici del Kirchhoff, come si è visto sopra.

Si potrà opporre che vi sono dei sali, i quali, come ho fatto osservare sopra, non solo allo stato anidro, ma anche allo stato idrato si sciolgono con sviluppo di calore, e per i quali tuttavia la solubilità aumenta colla temperatura. Però si può subito rispondere che il grado di idratazione di questi sali nella soluzione a bassa temperatura può essere superiore a quello che conserva quando cristallizza, cioè quello che presenta nello stato a cui viene riferito il valore del calore di soluzione sperimentalmente determinato, ed in quello stato di maggiore idratazione, il calore di soluzione che gli compete può essere anche di segno contrario a quello che gli appartiene nel caso di una minore idratazione, poichè si sa dalle determinazioni del Thomsen che col crescere del grado di idratazione di un sale il calore sviluppato nella sua soluzione diminuisce e può anche cambiare di segno, così per i solfati di magnesio, di zinco ed altri.

In una sua memoria posteriore (*Mém. Acad. St-Petersbourg*, XXXV, 9, 1887) il Tammann corregge alcune asserzioni della prima, dimostra che per 50 sali anidri i risultati delle esperienze vanno d'accordo colla teoria di Kirchhoff, e per i quattro sali  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  spiega le divergenze che si presentano, con una possibile grande variazione del calore di soluzione colla temperatura; spiegazione però che non ha ancora il suo fondamento nell'esperienza.

*Confronto con un'altra espressione di  $i$  dedotta dallo abbassamento nel punto di congelazione delle soluzioni.* — Il van't Hoff, come già si è accennato, deduce il valore di  $i$  anche dallo abbassamento del punto di congelazione delle soluzioni mediante l'espressione  $i = \frac{t}{18,5}$ , nella quale  $t = \frac{M\Delta}{p}$ , dove  $M$  è il peso molecolare del corpo sciolto,  $p$  è la quantità procentica in peso di



corpo sciolto nella soluzione,  $\Delta$  è l'abbassamento del punto di congelazione prodotta dalla quantità  $p$  di corpo sciolto.

Il van't Hoff ammette poi che per ciascun solvente si abbia  $t = 0,02 \frac{T^2}{W}$ , dove  $T$  è la temperatura di solidificazione del solvente e  $W$  il calore di fusione del solvente, riferito all'unità di peso.

Però la quantità  $t$  chiamata anche abbassamento molecolare del punto di congelazione, come lo hanno dimostrato le più estese determinazioni di Raoult, non ha veramente sempre il valore così calcolato, nè lo stesso valore per un dato solvente, ma per l'acqua specialmente può variare assai colla natura dei corpi sciolti. Ora ciò può forse dipendere da che nel dedurre la sua espressione il van't Hoff ha supposto che il peso molecolare del corpo sciolto fosse sempre quello che è rappresentato dalla formola chimica; ma siccome per i diversi sali si può avere un grado di idratazione diverso anche per una stessa concentrazione, dipendente dalla natura del sale, così si spiega perchè specialmente quei corpi che hanno tendenza a combinarsi coll'acqua, producono un abbassamento molecolare del punto di congelazione non rispondente al calcolo.

Ora confrontiamo quest'ultima espressione di  $i$  colla prima scrivendo:

$$\frac{1}{18.5} \frac{M\Delta}{p} = \frac{Q}{2 \frac{dC}{dT} T_2} \quad \dots (3)$$

Abbiamo veduto dagli esempi di sali, sopra riportati, che questa eguaglianza in alcuni casi si poteva avere. Ho già fatto però notare nella 1<sup>a</sup> nota come il valore di  $\frac{\Delta}{p}$  non è sempre costante, ma

per alcuni corpi aumenta, per altri diminuisce coll'aumentare della concentrazione. Supponendo  $M$  costante, le stesse variazioni dovrebbe subire il 1° membro dell'equazione (3), mentre il 2° membro abbiamo visto che sempre decresce collo aumentare della concentrazione.

Si può però spiegare questa apparente contraddizione, nel caso

in cui  $\frac{\Delta}{p}$  aumenta colla concentrazione, ammettendo che nelle soluzioni più concentrate i sali presentino un grado di idratazione minore, quindi dovendosi dare alla quantità  $M$  valori sempre minori col crescere della concentrazione si avrà che il primo membro della (3), ancorchè  $\frac{\Delta}{p}$  cresca, può diminuire collo aumentare della concentrazione. Vediamo ora come altre proprietà delle soluzioni saline confortino questa supposizione (1).

4. *Costituzione delle soluzioni saline.* — Questa ipotesi della formazione di idrati dei sali nell'atto della loro soluzione nell'acqua è ormai un concetto acquisito nella dottrina della costituzione delle soluzioni, e diverse proprietà di queste si spiegano appunto con essa.

Riguardo però alla costituzione di tali idrati nella soluzione poco si sa ancora. I due metodi proposti da Rüdorff e da Mendelejew per calcolare la composizione di questi idrati ipotetici non danno risultati concordanti (Tammann, *Wied. Ann.*, 1889, XXXVI, 708). Un tentativo in questa direzione è stato da me fatto nelle mie ricerche sui calori specifici delle soluzioni di alcuni sali (*Atti R. Acc. Scienze*, Torino 1881, vol. XVI). Allora io era giunto al risultamento che la quantità di calore necessaria per elevare di un certo numero di gradi la temperatura della massa di una soluzione salina (sali minerali) è uguale alla somma delle quantità di calore necessarie per elevare del medesimo numero di gradi la temperatura delle masse dei suoi componenti, quando si ammetta nella soluzione l'esistenza di un idrato del sale, che vi si trova disciolto, ad ogni molecola del quale starebbe aggruppato un numero definito di molecole d'acqua; che il grado di idra-

(1) *Equazione di Guldberg.* — Se nella (3) si fa  $p = 1$ , cioè si considera la concentrazione dell'1 p. 100, si potrà scrivere:  $5.6 \frac{F-F_1}{F} = \frac{1}{18.5} \Delta$ , quindi  $\frac{F-F_1}{F} 103.6 = \Delta$ , e siamo così condotti ad un'equazione quasi identica con quella dedotta da Guldberg (*Compt. Rend.* 1870) per soluzioni molto diluite  $\frac{F-F_1}{Fp} 104.5 = \frac{\Delta}{p}$ . Ora tale relazione di Guldberg è confermata abbastanza bene dall'esperienza (Tammann, *Mém. Acad. Sciences St-Petersbourg*, XXXV, 9, 1887).

tazione del sale dipende dalla concentrazione della soluzione e dalla temperatura. Il confronto fra i valori trovati ed i calcolati dei calori molecolari, allora istituito, dimostrava come la concordanza fra di essi era tanto maggiore se col crescere della diluizione si supponeva l'esistenza nella soluzione di un idrato più ricco in acqua. Faccio notare che questo risultato si trova qui d'accordo colla supposizione fatta or ora di un minor grado di idratazione nelle soluzioni più concentrate per spiegare i fatti sovra esposti.

Nello studio, accennato nella 1<sup>a</sup> nota, ebbi occasione di constatare che per soluzioni diversamente concentrate di uno stesso sale il valore massimo della densità della corrente, per il quale si presenta il fenomeno della cristallizzazione del sale, ad una data temperatura cresce col crescer della diluizione della soluzione e per una data soluzione quel valore cresce col crescere della temperatura; che d'altra parte se si confronta questo valore massimo per i sali diversi, cristallizzanti con molecole d'acqua di cristallizzazione, esso diminuisce col diminuire delle molecole d'acqua contenute in una molecola di sale cristallizzato; probabilmente perchè con un minor numero di molecole d'acqua, si hanno sali idrati di costituzione più semplice, o più facilmente si può vincere l'affinità del sale per l'acqua, e si richiede quindi una minore quantità di elettricità a parità di sezione dell'ottrolito. Quindi se ne conchiude pure che nelle soluzioni concentrate si hanno idrati salini meno ricchi in acqua che non nelle più diluite e che col crescere della temperatura si ha una diminuzione del grado di idratazione dei sali, appunto d'accordo colle conclusioni, che si deducono dallo studio delle altre proprietà delle soluzioni.

Aggiungerò ancora come se, conoscendo la composizione di questi idrati salini, si potesse nel calcolo della conducibilità elettrica molecolare delle soluzioni tener conto della variazione del peso molecolare di questi idrati col variare della concentrazione, forse i massimi, che si osservano nei valori della conducibilità molecolare, scomparirebbero. Diffatti chiamando col Kohlrausch (*Wied., Ann.*, VI, 145, 1879) concentrazione molecolare  $m$  delle soluzioni il rapporto fra la quantità in peso di elettrolito  $p$ , che si trova in un litro di soluzione e il peso molecolare dell'elettro-

lito stesso, abbiamo  $m = \frac{p}{M}$ . Se noi, variando la concentrazione in peso molecolare  $M$ , come costante, allora  $m$  è proporzionale a  $p$ . Ma se si consideri che  $M$  diminuisca col crescere della concentrazione, perchè si formano degli idrati sempre meno ricchi in acqua, allora  $m$  crescerà più rapidamente di  $p$ , col crescere della concentrazione, e quindi le curve, che si ottengono costruendo graficamente le conducibilità molecolari, presenteranno una curvatura molto meno sentita, che non quando si considera il peso molecolare come costante. Difatti nelle curve del Kohlrausch vediamo che presentano una curvatura maggiore precisamente le curve relative ad elettroliti, che hanno maggior tendenza a formare degli idrati.

E così la conducibilità specifica  $\frac{K}{m}$  che è data dal rapporto fra la conducibilità  $K$  e la concentrazione molecolare, e che secondo il Kohlrausch misura la mobilità dei joni, diminuirebbe più rapidamente col crescere della densità lineare delle molecole,  $\sqrt[3]{m}$ , che non risulti dando a  $M$  un valore costante, e costruendo graficamente i valori di  $\frac{K}{m}$  in rapporto coi valori di  $\sqrt[3]{m}$ , si otterrebbe forse un andamento più regolare. Si osserva appunto come quei sali, che presentano minor tendenza a formare degli idrati come  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $K_2SO_4$ , sono quelli che presentano una maggior regolarità nelle loro curve.

Si intende però che questo modo di calcolare la conducibilità molecolare è indipendente da qualunque altro concetto che noi ci possiamo formare dello stato di dissociazione maggiore o minore delle molecole dell'elettrolito per le soluzioni più o meno diluite.

Si potrebbe obiettare che se nell'atto della soluzione abbiamo la idratazione delle molecole del sale, come avvenga che in molti casi si ha assorbimento di calore, e come questo assorbimento di calore cresca col crescere della diluizione e col diminuire della temperatura, alla quale avviene la soluzione, mentre risulta che il grado della idratazione diminuisce col crescere della concentrazione e cresce col diminuire della temperatura. E non è a dire che tale assorbimento di calore possa spiegarsi colla fusione del

solido perchè da un lato in molti casi la grandezza del calore di fusione non sarebbe sufficiente a tale spiegazione, ed essa va diminuendo col diminuire della temperatura, e d'altra parte i risultati della determinazione dei calori specifici delle soluzioni portano alla conclusione che le molecole dello idrato salino non facciano che intersorsi fra le molecole dell'acqua (1).

Mi sembra però che a quella obbiezione si possa facilmente rispondere appunto fondandoci sulla teoria del van't Hoff. Essa ci dice che una sostanza sciolta in un eccesso di solvente si trova in uno stato paragonabile allo stato aeriforme, quindi nell'atto della soluzione abbiamo tendenza nella sostanza ad assumere questo stato e perciò possiamo dire che il detto fenomeno sia accompagnato da una specie di vaporizzazione, se è concessa questa espressione, la quale deve naturalmente assorbire una certa quantità di calore. Se questa quantità di calore risulta superiore a quella sviluppata nella idratazione del sale, si avrà assorbimento di calore; nel caso opposto, sviluppo di calore. Col crescere della diluizione cresce la quantità di calore richiesta da quella specie di vaporizzazione, col diminuire della temperatura diminuisce il calore dovuto alla idratazione, ed ecco perchè in ambedue i casi abbiamo aumento nella quantità di calore assorbita nella soluzione.

Questa considerazione ci spiega anche come non sia necessaria la uguaglianza di segno della variazione della solubilità colla temperatura e della variazione di calore nell'atto della soluzione, perchè se, p. es., una maggior solubilità del sale nell'acqua dimostrerebbe che un aumento di temperatura ha per effetto di rendere più facile questa specie di vaporizzazione del sale e diffusione delle sue molecole nel liquido, d'altra parte ne è indipendente il valore relativo del calore di idratazione e di quello dovuto alla vaporizzazione, quantità di calore che tendono a diminuire entrambi col crescere della temperatura.

Nel caso della soluzione dei sali idrati interviene secondo la maggiore o minore concentrazione una parziale maggiore o minore dissociazione dell'acqua di idratazione, la quale assorbe pure calore.

Quando poi la quantità di liquido, nella quale vien sciolto il

(1) PAGLIANI. *Sui calori specifici delle soluzioni saline*, loc. cit.

sale, è molto grande può anche intervenire una dissociazione più profonda del sale nell'acido e nella base liberi, come ha dimostrato Thomsen per i solfati acidi, ed anche questa dissociazione richiede assorbimento di calore. Di più, come ho detto precedentemente, si tenderebbe ad ammettere l'esistenza allo stato libero dei joni a cui deve dar luogo il sale nella elettrolisi di esso.

Riguardo al coefficiente  $i$  di van't Hoff, le divergenze che si osservano fra i valori di esso calcolati coi diversi metodi, la variazione di tali valori col variare della concentrazione delle soluzioni e la teoria, si potranno forse spiegare compiutamente quando si conosca la composizione e la costituzione degli idrati salini, che si formano nei diversi casi, e si sappia quindi dare un valore conveniente al peso molecolare del sale disciolto, che si deve portare in conto nei diversi modi di calcolo.

Così la teoria del van't Hoff, saldamente stabilita nelle sue leggi fondamentali per ciò che riguarda i sistemi dei corpi disciolti allo stato diluito, potrà ricevere una più estesa applicazione ed essere quindi completata da una migliore conoscenza della costituzione delle soluzioni saline, mentre d'altra parte, come abbiamo veduto, può servire di valido appoggio alla teoria della costituzione stessa delle soluzioni saline.

#### ANNOTAZIONE.

Riguardo alla variazione del calore di soluzione dei sali colla temperatura credo interessante aggiungere alcuni risultati che si deducono dalle determinazioni del Pickering. Come ho detto sopra, i valori, dati come definitivi da questo autore, presentano molte irregolarità; conviene invece, dai risultati diretti delle esperienze, che si riferiscono a temperature molte vicine, anche prese in diverse serie di determinazioni, dedurre il valore medio per la temperatura media corrispondente, e poscia costruire graficamente questi valori medi in funzione delle temperature, e calcolare, per quei sali, per i quali è possibile una formola di interpolazione della forma:  $Q = a + bt + ct^2$ , la quale ci dà il calore di soluzione, riferito alla molecola del sale, per le diverse temperature.

Riferirò qui le espressioni calcolate, colle concentrazioni delle soluzioni, e gli intervalli di temperatura per cui sono applicabili.

La quantità d'acqua adoperata per la soluzione era di 600 grammi; la quantità di sale una frazione di peso molecolare, espressa in grammi, diversa per i diversi sali.

*Cloruro di potassio* —  $\frac{1}{12}$  di molecola. — Calore assorbito fra  $3^{\circ}$  e  $25^{\circ}$

$$Q = 5279.7 - 51.652 t + 0.36394 t^2.$$

La differenza massima fra i valori trovati ed i calcolati è 0,35 per 100.

*Cloruro di sodio* —  $\frac{1}{6}$  di molecola. — Calore assorbito fra  $3^{\circ}$  e  $25^{\circ}$ .

$$Q = 1908.8 - 45.288 t + 0.39626 t^2.$$

Differenza massima 1,4 p. 100.

*Nitrato di potassio* —  $\frac{1}{6}$  di molecola. — Calore assorbito, fra  $3^{\circ}$  e  $25^{\circ}$

$$Q = 9158.8 - 47.338 t + 0.44955 t^2.$$

Differenza massima 0,4 p. 100.

*Solfato di potassio* —  $\frac{3}{40}$  di molecola. — Calore assorbito, fra  $3^{\circ}$  e  $20^{\circ}$

$$Q = 8376 - 119.60 t + 1.0474 t^2.$$

Differenza massima 0,4 p. 100.

*Solfato di magnesio anidro* —  $\frac{3}{40}$  di molecola. — Calore sviluppato, fra  $3^{\circ}$  e  $20^{\circ}$

$$Q = 18816 + 97.163 t - 0.61183 t^2.$$

Differenza massima 0,1 p. 100.

*Solfato di magnesio idrato* —  $\frac{3}{40}$  di molecola. — Calore assorbito, fra  $4^{\circ}$  e  $20^{\circ}$

$$Q = 4321.3 - 33.902 t + 0.60028 t^2.$$

Differenza massima 0,2 p. 100.

*Solfato di rame anidro* —  $\frac{3}{40}$  di molecola. — Calore sviluppato, fra  $4^{\circ}$  e  $20^{\circ}$

$$Q = 14601 + 99.668 t - 1.2757 t^2.$$

Differenza massima 0,02 p. 100,

*Solfato di rame idrato* —  $\frac{2}{40}$  di molecola. — Calore assorbito, fra 4° e 20°

$$Q = 3320.2 - 37.823 t + 0.3895 t^2.$$

Differenza massima 0,5 p. 100.

*Cloruro di stronzio anidro* —  $\frac{1}{12}$  di molecola.

Calore sviluppato, fra 6° e 24°:  $Q = 9623 + 92.462 t.$

Differenza massima 0,5 p. 100.

Fra 4° e 16°:  $Q = 9623 + 96.155 t.$  Differenza massima 0,2 p. 100.

Fra 18° e 24°:  $Q = 9623 + 90.333 t.$  Differenza massima 0,2 p. 100.

*Cloruro di stronzio idrato* —  $\frac{1}{12}$  di molecola. — Calore assorbito, fra 3° e 25°

$$Q = 8332 - 55.896 t + 0.499 t^2.$$

Differenza massima 0,3 p. 100. (Si trascurarono i valori relativi a  $t = 10.0$  e  $t = 8.0$ , perchè troppo discordanti).

Per l'acetato di sodio tanto anidro che idrato non è stato possibile calcolare una formola che ne rappresentasse i risultati.

Si vede in generale che quando si ha assorbimento di calore nella soluzione, la quantità di calore diminuisce col crescere della temperatura. Quando si ha sviluppo di calore nella soluzione, allora il calore di soluzione cresce col crescere della temperatura. È questa del resto una regola abbastanza generale stabilita dal Thomsen. L'acetato di sodio idrato vi fa però eccezione.



Sulle correlazioni tra il potere rifrangente ed il potere dispersivo dei derivati aromatici a catene laterali sature.

Memoria del D.<sup>r</sup> TULLIO COSTA.

Le leggi stabilite dal Prof. Brühl in riguardo al potere rifrangente delle sostanze organiche, furono, come è noto, oggetto di una profonda critica per parte del Prof. Nasini.

Il Brühl aveva stabilito che per i composti contenenti carbonio, ossigeno ed idrogeno il potere rifrangente dipende, oltre che dal numero degli atomi di questi elementi che entrano nella molecola, ciascuno col suo potere rifrangente atomico, anche dal numero dei doppi legami sia dell'ossigeno, (ossigeno alcoolico ed aldeidico) sia del carbonio (legame oleffinico ed acetilenico).

Ogni altra particolarità di struttura non importava, secondo il Brühl, nessuna variazione nel potere rifrangente molecolare. Cosicchè quando di un composto si conosceva la sua formola bruta, la natura degli atomi di ossigeno in esso contenuti ed il numero dei doppi e tripli legami, poteva calcolarsi il suo potere rifrangente molecolare; e viceversa, conoscendosi di un composto il potere rifrangente specifico e la sua formola bruta, poteva determinarsi il numero degli atomi di ossigeno aldeidico ed alcoolico ed il numero di doppi e tripli legami in esso contenuti.

Il Prof. Nasini dimostrò invece che per serie intiere di composti queste regole del Brühl non danno risultati attendibili; i poteri rifrangenti molecolari trovati superano quelli calcolati per quantità, non solo di molto superiori agli errori di osservazione, ma superiori anche al valore che si attribuiva alla presenza dell'ossigeno aldeidico ed a quella di un doppio e triplo legame.

Il disaccordo si manifesta meglio con la formola di Gladstone e Landolt  $\frac{n-1}{d}$  che servì al Prof. Brühl per stabilire le sue leggi, ma si manifesta nondimeno in modo evidente anche per l'altra

così detta teorica di Lorentz e Lorenz  $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$ . Alle obiezioni del

Nasini rispose il Brühl rigettando prima di tutto la formula  $\frac{n-1}{d}$  solamente perchè essa dava dei risultati che non si accordavano con le sue regole, ed attribuendo poi completamente all'influenza perturbatrice della dispersione il fatto che per molti composti, quasi tutti aventi alta dispersione, le sue leggi non si verificavano.

Il Brühl ammetteva che riuscendo a liberarsi della dispersione si sarebbe visto che le sue leggi si verificavano.

Inoltre egli dava un limite massimo della dispersione, quello dell'alcool cinnamico studiato dal prof. Nasini, oltre il quale le sue leggi valevano sì, ma la dispersione impediva di vedere l'accordo: al di sotto di questo limite poi, le sue leggi sarebbero state esattissime e quindi avrebbero potute servire benissimo per indagare la costituzione dei composti organici nei casi dubbi.

Il Nasini mostrò come non si possa ritenere in nessun modo la dispersione quale una influenza perturbatrice; inoltre fece vedere che, anche per composti aventi una dispersione minore di quella dell'alcool cinnamico, le regole del Brühl spesso non si verificano: Inoltre, in opposizione a quello che aveva sostenuto il Brühl, cioè che, tanto maggiormente i composti si allontanano dalle sue leggi quanto più alta è la dispersione, il che importerebbe una proporzionalità più o meno diretta tra il potere rifrangente ed il potere dispersivo, il Nasini fece vedere che per serie intiere di composti si ha costante il fatto che la dispersione va diminuendo ed invece il disaccordo tra i valori trovati per il potere rifrangente e quelli calcolati secondo il Brühl si fa più grande.

Questo avviene tutte le volte che ad un nucleo aromatico si aggiungano catene laterali sature; in tal modo la dispersione diminuisce quanti più atomi di carbonio contiene la catena laterale che si aggiunge, e cresce invece il disaccordo tra l'esperienza ed il calcolo, o in altri termini il potere rifrangente aumenta. Questo appare evidente dalla seguente tabella che io tolgo da una memoria del prof. Nasini. (1)

(1) R. NASINI — *Sulla rifrazione molecolare delle sostanze organiche dotate di forte potere dispersivo*. Rend. della R. Acc. dei Lincei, Vol. 3, pag. 168, Anno 1887.

	$\frac{\mu\beta - \mu\alpha}{d}$	$\frac{\mu\gamma - \mu\alpha}{d}$	Eccedenza del valore trovato su quello calcolato come somma delle rifrazioni atomiche degli elementi	
			n	n <sup>2</sup>
Benzolo . . . . .	0,0189	0,0308	6,2	4,81
Toluolo . . . . .	0,0184	0,0299	6,8	5,11
Mesitilene . . . . .	0,0169	0,0272	7,7	5,53
Cimolo . . . . .	0,0159	0,0257	9,3	6,14
Fenolo . . . . .	0,0178	0,0290	7,51	5,05
Anisolo . . . . .	0,0175	0,0285	7,58	5,45
Timolo . . . . .	0,0161	0,0263	8,65	5,92
			Valori calcolati secondo Brühl	
Stirola . . . . .	0,0258	0,0429	1,64	0,57
Alcool cinnamico . . . . .	0,0220	0,0395	3,43	1,03
Anetolo . . . . .	0,0257	0,0429	4,95	1,99
Naftalina . . . . .	0,0297	—	4,04	1,91
Dimetil-naftalina . . . . .	0,0288	—	5,13	2,09
$\alpha$ Naftolo . . . . .	0,0296	—	5,25	2,09
Metil- $\alpha$ -naftolo . . . . .	0,0285	—	5,52	2,43
Propil- $\alpha$ -naftolo . . . . .	0,0264	—	6,22	2,52

A questa obiezione, che distruggeva tutto il sistema di difesa del Brühl, questi non rispose, e dall'insieme delle sue altre memorie sull'argomento sembrerebbe quasi che egli volesse mostrare di supporre che si tratti di differenze tanto piccole da non doverne tener calcolo.

Io mi sono proposto di esaminare se realmente nella maggior parte dei casi si verifica ciò che era stato ammesso dal Professore Nasini, cioè che, quando al nucleo fondamentale benzolico o naftalico si aggiungono delle catene laterali sature, sia direttamente saldandosi carbonio a carbonio, sia per l'intermezzo dell'ossigeno fenico, aumenta il potere rifrangente, e per conseguenza si fa

più grande il disaccordo tra i valori calcolati secondo il Brühl e quelli trovati, e nel medesimo tempo il potere dispersivo diminuisce. Tale cosa mi è sembrata interessante non solo come contributo allo studio delle relazioni tra il potere rifrangente ed il potere dispersivo delle sostanze organiche, ma anche perchè credetti possibile, scegliendo opportunatamente i composti da studiarsi, di dimostrare in modo evidente che vi sono delle combinazioni aventi potere dispersivo più piccolo di quello dello alcool cinnamico e che pur nondimeno si allontanano moltissimo dalle regole del Prof. Brühl e che queste combinazioni si possono avere a piacere, prevedendosi fino a un certo punto a priori quale sarà il loro potere rifrangente e dispersivo. Come si vede dalla tabella più sopra riportata, il potere rifrangente degli idrocarburi derivati dal benzolo cresce andando dal benzolo al cimolo ed il potere dispersivo diminuisce, lo stesso avviene per i fenoli e lo stesso per gl'idrocarburi naftalici e per i naftoli.

Io pensai di preparare dei composti, specialmente degli eteri fenolici e naftolici, in cui il gruppo collegato con l'ossigeno fenico fosse, più che possibile, ricco in carbonio. In tal modo credetti possibile di ottenere degli eteri fenolici e naftolici di una dispersione minore di quella dell'alcool cinnamico e di un potere rifrangente tale, che il disaccordo tra le regole del Brühl e i risultati sperimentali fosse del tutto evidente, come poteva supporre specialmente considerando le variazioni progressive dei poteri rifrangenti e dispersivi tra l' $\alpha$  naftolo e i suoi eteri metilici e propilici.

Dei fenoli scelsi il timolo il quale, per avere più catene laterali sature, già di per sè ha una dispersione assai piccola e nondimeno soddisfa poco alle regole del Brühl; l'eugenolo il quale contiene oltre di un ossimetile, anche il gruppo allilico unito al nucleo aromatico ma non per l'atomo di carbonio non saturo, e la resorcina potendosi a questa, come a fenolo biatomico attaccare, due gruppi saturi.

Dei naftoli poi scelsi l' $\alpha$  ed il  $\beta$  naftolo. Aveva intenzione di preparare gli eteri cetilici, ma pur troppo non mi fu possibile di ottenerli e dovetti limitarmi allo studio di quelli amilici. Studiai poi anche un idrocarburo aromatico con due catene laterali sature e precisamente il diisoomilbenzolo. Alcuni dei composti furono da me ottenuti per la prima volta; altri erano già stati pre-

parati da altri sperimentatori, ma non si avevano sù di essi che dati incompleti ed erronei.

*Modo di sperimentare e calcolo dei risultati.*

Determinai gli angoli di rifrazione col metodo delle deviazioni minime e calcolai gli indici mediante la formula :

$$\mu = \frac{\text{sen} \frac{\alpha + \varphi}{2}}{\text{sen} \frac{\varphi}{2}}$$

dove  $\alpha$  è l'angolo di deviazione e  $\varphi$  è l'angolo rifrangente del prisma.

L'apparecchio che adoperai nelle mie ricerche è un spettrometro di Hildebrand e Schramm di Freiberg. Ogni grado del cerchio graduato è diviso in dodici parti ciascuna delle quali naturalmente vale cinque minuti; per le letture vi sono due indici che si osservano mediante microscopi e questi indici sono fatti così: tutto l'indice occupa una divisione del cerchio, quindi cinque minuti, ed è diviso in dieci parti, ciascuna parte vale per conseguenza 30'' e poichè per il modo speciale con cui sono praticati i segni corrispondenti alle divisioni, sia sopra il cerchio graduato che sopra l'indice, è facile apprezzare la decima parte di una divisione dell'indice, così ne segue che le letture possono farsi con l'approssimazione di 3''. Il prisma per i liquidi fu costruito da Fuess di Berlino; è di vetro trasparente ed è chiuso da due lastre di vetro perfettamente parallele che sono fissate per semplice aderenza. Per misurare la temperatura mi servii di un piccolo termometro diviso in quinti di grado; l'asta smerigliata di questo termometro chiude esattamente il foro praticato nella parte superiore del prisma. Fu determinato sempre in ogni esperienza l'angolo del prisma che è di circa 60°, come pure la deviazione dovuta al prisma vuoto.

Le misure furono fatte alla temperatura dell'ambiente in una stanza in cui la temperatura durante il giorno rimaneva costante.

Il prisma contenente il liquido fu lasciato per un certo tempo sul tavolinetto di ebanite dello spettrometro e le determinazioni si eseguirono soltanto quando la temperatura si manteneva assolutamente costante..

Gli indici di rifrazione furono sempre determinati rispetto alle righe,  $\alpha$   $\beta$   $\gamma$  dell'idrogeno ed alle righe del litio, sodio e tallio. Adoperai un sostegno speciale, immaginato dal Prof. Landolt e costruito dal Dott. Mönke di Berlino, il quale permette all'osservatore senza smuoversi dal posto, mediante un sistema semplicissimo di rotazione, di porre davanti alla fessura del collimatore o il tubo di Geissler a idrogeno o una lampadina a gas in cui si produce la fiamma del sodio o del litio, o del tallio.

Le lampadine sono tre, ma possono ridursi a due giacchè non vi è nessun inconveniente ad arroventare nella fiamma una perla di carbonato di sodio e di litio, invece di adoperare due perle e due lampade distinte.

I pesi specifici furono determinati per ogni composto alle stesse temperature alle quali si misurarono gli indici di rifrazione.

Mi servii di picnometri usuali a collo strettissimo e di picnometri di Sprengel; per calcolare la densità rispetto all'acqua a 4° e per la riduzione al vuoto adoperai la formula:

$$d_t^t = \frac{F}{W} (Q - \delta) + \delta$$

dove F è il peso del liquido nel picnometro alla temperatura  $t^\circ$ , W è il peso corrispondente dell'acqua alla stessa temperatura, Q è la densità dell'acqua a  $t^\circ$   $\delta$  è la densità media dell'aria.

Per calcolare i poteri rifrangenti specifici e molecolari adoperai sempre l'indice di rifrazione relativo alla riga  $\alpha$  dell'idrogeno; calcolai tanto i valori che si riferiscono alla formula di Landolt e

Gladstone  $\frac{n-1}{d}$  quanto gli altri relativi alla formula di Lorentz e

Lorentz  $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ . La dispersione l'ho calcolata con la formula di

Gladstone, cioè ho preso come sua misura il quoziente della differenza fra gli indici estremi di una sostanza per il suo peso specifico alla stessa temperatura. È sulla dispersione calcolata in tal modo che il Brühl ed il Nasini fondarono le loro considerazioni.

Però ho dato anche i valori della dispersione secondo i recenti studi del Ketteler; il Ketteler ha stabilito per la dispersione delle formule le quali, oltre all'aver una base teorica hanno poi il vantaggio di essere indipendenti dalla densità del mezzo; e questo

è un vantaggio perchè realmente la densità non è in rapporto diretto colla dispersione; talvolta, adoperando la formula sopra rammentata di Gladstone, delle sostanze che in realtà hanno un grande potere dispersivo, figurano come se lo avessero piccolissimo; così ad esempio la bromonaffalina. Le formule proposte dal Ketteler (1) sono le seguenti:

$$\frac{\mu_n^2 - 1}{\mu_m^2 - 1}$$

dove  $n$  è un raggio più rifratto di  $m$ , od in altri termini  $\mu_n > \mu_m$

come pure  $\frac{\mu_n^2 - \mu_m^2}{\mu_n^2 - 1}$ .

Le due formule non sono essenzialmente diverse, l'una deriva da una semplice trasformazione dell'altra.

Abbiamo infatti:

$$\frac{\mu_n^2 - 1}{\mu_m^2 - 1} = \frac{1}{1 - \frac{\mu_n^2 - \mu_m^2}{\mu_n^2 - 1}}$$

Per calcolare i poteri rifrangenti molecolari secondo le regole di Landolt e Brühl ho adottato le loro costanti che si trovano riunite nel seguente specchio:

		$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$\frac{n_\alpha^2 - 1}{(n_\alpha^2 + 2)d}$
Carbonio	C	5, 0	2, 48
Idrogeno	H	1, 3	1, 04
Ossigeno alcoolico	O'	2, 8	1, 58
„ aldeidico	O''	3, 4	2, 34
Cloro	Cl	9, 8	6, 02
Aumento per ogni doppio legame		2, 4	1, 78

(1) Ketteler, Theoretische Optik gegründet auf das Bessel-Sellmeierische Princip. Braunschweig 1885, pag. 106.

*Materiale delle osservazioni.*

Tutti i composti di cui determinai gli indici di rifrazione erano purissimi; non esaminai che sostanze di cui già era stata fatta l'analisi.

Nelle determinazioni del punto di ebollizione feci uso di termometri verificati; il termometro o stava immerso nel vapore, o, se la colonna sporgeva fuori, si fece la correzione mediante la formula di Thorpe (1)

$$T = t + 0,000143 n (t-t')$$

dove T è la temperatura corretta, t quella osservata, t' la temperatura media ed n la lunghezza in gradi della colonna sporgente.

Non sempre mi fu possibile determinare la densità di vapore delle sostanze da me studiate, giacchè quasi tutte non solo bollono a temperature elevatissime, ma si decompongono anche più o meno parzialmente; di una sola, cioè del diisomilbenzolo, potsi eseguire la determinazione col metodo di V. Meyer, delle altre solo per alcune mi riuscì di eseguirla col metodo di Hofmann modificato dal prof. Brühl.

La modificazione del Brühl consiste nell'adoperare una canna di tale lunghezza e larghezza da aversi un vuoto di circa 200cc. il che permette di determinare nel vapor d'acqua la densità del vapore di sostanze che bollono sopra ai 250°. Inoltre, seguendo il metodo del Brühl, poichè si deve riscaldare la canna, prima di mettere la sostanza, nelle identiche condizioni in cui si deve poi riscaldare quando la sostanza è stata introdotta, è sempre possibile, pure di fare le due esperienze una di seguito all'altra, di non tener conto nè della piccola quantità di aria che può essere rimasta nella canna, nè della tensione del vapore di mercurio, nè del diverso riscaldamento delle diverse parti dell'apparecchio.

La densità fu calcolata mediante la formula:

$$D = \frac{P}{A} \text{ ed } A = \frac{V (1 + k t) 0,0012932 B}{(1 + 0,00367 t) 760} \text{ dove } P \text{ rappresenta}$$

il peso della sostanza impiegata, A un ugual volume d'aria alle stesse condizioni di temperatura e pressione, V il volume del va-

(1) Landolt and Börnstein — Tabellen pag. 172.



pore,  $K$  il coefficiente di dilatazione del vetro,  $t$  la temperatura alla quale fu fatta la esperienza e  $B$  la pressione alla quale è stata determinata la densità di vapore. Nel caso che la temperatura esterna e la pressione non abbiano variato nell'intervallo tra la prova in bianco e la prova definitiva, il che è sempre possibile, come ho detto, facendola una subito dopo l'altra,

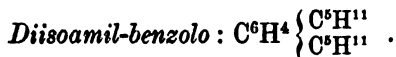
$$B = \frac{b - b^1}{1 + 0,000181 T} \text{ dove } b \text{ è l'altezza della colonna di mercurio}$$

nella canna scaldata alla temperatura di  $T$  prima d'introdurre la sostanza e  $b^1$  è la stessa altezza a  $T$  dopo che la sostanza è stata intromessa.

Ho creduto anche opportuno di determinare i punti di congelamento delle soluzioni benzoliche dei composti da me studiati.

Solo per il diisoamilbenzolo non potei eseguire le determinazioni perchè non aveva abbastanza prodotto a mia disposizione. Il metodo seguito è essenzialmente quello del Raoult e che venne minutamente descritto dal Paternò e dal Nasini nelle loro memorie; ho anzi adoperato gli stessi apparecchi.

La concentrazione, e conseguentemente i coefficienti di abbassamento e gli abbassamenti molecolari, li ho calcolati in due modi, nel modo fin qui seguito dalla maggior parte degli sperimentatori e proposto dal Raoult cioè calcolando la quantità di sostanza che si trova unita a 100 gr. di solvente; oppure nel modo proposto dall'Arrhenius e dal Beckmann (1) cioè calcolando la quantità di sostanza che si trova in 100 cc. di soluzione, il quale modo di valutare la concentrazione sarebbe più conforme alle teorie fondamentali di Van't Hoff.



Questo composto fu preparato col metodo di Friedel e Crafts seguendo le prescrizioni date da Austin che lo ottenne per la prima volta. (2)

(1) Arrhenius — Zeitschrift für physikalische Chemie T. II. pag. 493; Beckmann Id. — pag. 736.

(2) Bull. de la Soc. chimique, T. XXXI, pag. 12.

In un apparecchio a riflusso si posero 350 c. c. di benzolo purissimo che si mescolarono con 50 gr. di cloruro di alluminio anidro; su questa mescolanza si fecero agire, aggiungendoli a piccole porzioni, 250 c. c. di cloruro di amile proveniente dall'alcool amilico che bolle a 131°,6.

L'apparecchio fu tenuto alla temperatura di 150° per due giorni, in tal modo si ottenne amilbenzolo in quantità notevole e solo una piccola quantità di diisoamilbenzolo. Trattando di nuovo nel solito modo la mescolanza con cloruro di alluminio e cloruro di amile si ebbe diisoamilbenzolo che si purificò per distillazione.

Il prodotto da me ottenuto è un olio limpido, incolore, che bolle tra i 253°,7 e i 264°,2 (temperatura corretta) alla pressione corretta di 747mm. Austin ottenne anch'egli un prodotto che non bolliva a temperatura costante, però tanto il prodotto che bolliva tra i 260-265° quanto quello che bolliva tra i 265-270° gli dettero all'analisi gli stessi risultati, concordanti con il valore teoretico calcolato.

Il diisoamilbenzolo da me studiato è probabilmente una mescolanza dei diversi isomeri che nella reazione si possono formare. Austin ammette che il diisoamilbenzolo che aveva fra le mani fosse costituito quasi totalmente dal composto meta fondandosi sul lavoro relativo ai xiloli di Ador e Rilliet (1), che dal toluene e cloruro di metile col processo di Friedel e Crafts ottennero quasi esclusivamente metaxilolo.

Ma, come è noto, Jacobzen (2) ottenne invece in prevalenza ortoxilolo; quindi la deduzione di Austin è tutt'altro che giustificata.

Io sto occupandomi in questo momento di stabilire qual'è realmente dei tre isomeri quello che si produce a preferenza.

Il composto da me preparato dette all'analisi elementare i seguenti risultati:

I. gr. 0,3358 di sostanza dettero gr. 1,0830 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,3543 di H<sup>2</sup>O.

(1) Bull. de la Société chimique, T. XXX pag. 244, Anno 1879.

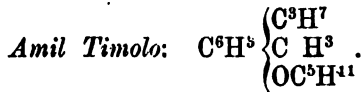
(2) Berl. Ber T. XVIII pag. 342 Anno 1885.

II. gr. 0,2161 di sostanza dettero gr. 0,6960 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,2274 di H<sup>2</sup>O; il che corrisponde per 100 parti:

	trovato		calcolato per C <sup>16</sup> H <sup>26</sup>
	I.	II	I.
C	87,95	87,83	88,07
H	11,72	11,69	11,92

La densità di vapore fu determinata col metodo di V. Meyer e dette i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0, 1400	Densità di vapore	
Gas c. c. 15,30	aria = 1	
t = 12,35°	trovato	calcolato per C <sup>16</sup> H <sup>26</sup>
B = 748,5	7,64	7,55



L'etere amilico del timolo era stato ottenuto da A. Engelhardt e P. Latschinoff (1) i quali lo descrissero come un liquido oleoso che bolle, decomponendosi, tra i 238 e i 243°. Per prepararlo io feci reagire in un apparecchio a ricadere e sotto la pressione di una colonna di mercurio alta 20 cm. quantità molecolari di ioduro di amile e di compcsto potassico del timolo aggiungendo dell'alcool amilico per facilitare la reazione. Scaldai a riflusso per alcuni giorni quindi distillai l'alcool amilico e l'eccesso di ioduro di amile, agitai il liquido rimanente con una soluzione debole di soda per togliere del timolo inalterato, nel caso che ve ne fosse rimasto, e purificai poi l'etere per ripetute distillazioni nel vuoto.

Ottenni così un liquido incolore di odore di timo che bolle fra 2 42 e i 243° (termometro nel vapore) alla pressione corretta di 746,51 mm. Bollendo si decompone, ma leggermente.

All'analisi elementare ha dati i risultati seguenti:

(1) Bull. de la Société chimique T. XIII pag. 148 Anno 1869.

I. gr. 0,1684 di sostanza dettero gr. 0,5023 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,1678 di H<sup>2</sup>O.

II. gr. 0,2657 di sostanza dettero gr. 0,7919 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,2645 di H<sup>2</sup>O.

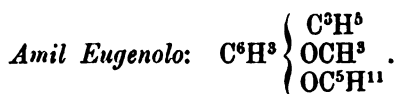
III gr. 0,3640 di sostanza dettero 1,0850 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,3588 di H<sup>2</sup>O.

E riferendosi a 100 parti.

	trovato			calcolato per C <sup>15</sup> H <sup>24</sup> O
	I.	II.	III.	
C	81,34	81,28	81,29	81,81
H	11,07	11,05	10,95	10,90

La densità di vapore col metodo di Hofmann modificato dal Brühl ha dato i seguenti risultati. Pel riscaldamento si adoperò vapore di anilina.

Peso della sostanza	gr.	0,0275
Volume del vapore	c.c.	191, 285
Valore di B		18, 589
Temp. di ebull. dell'anilina		182°, 9
Densità trovata (aria = 1)		7,57
calcolato „		7,62



L'etere amilico dell'eugenolo fu preparato da Calours (1) e da lui descritto come un liquido di colore d'ambra il cui punto di ebollizione era situato tra i 283 ed i 285° ed il cui peso specifico era 0,976 a 16° e che aveva odore di garofano.

Io l'ho preparato in modo perfettamente analogo a quello tenuto per l'amil timolo. È un liquido incolore, di odore di garofano ed il cui punto di ebollizione è situato tra i 300,6 e i 301°,7 (temp<sup>a</sup>. corretta) alla pressione corretta di 746,51 mm.

(1) Compt. rend. 84 pag. 151 e 1195. Anno 1877.

Si decompone parzialmente bollendo. All'analisi elementare dette i seguenti risultati:

Gr. 0,2691 di sostanza dettero gr. 0,7593 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,2325 di H<sup>2</sup>O.

Ciò corrisponde per 100 parti:

trovato	calcolato per C <sup>15</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup>
C 76,95	76,92
H 9,59	9,40

La densità di vapore determinata col metodo di Hofmann-Brühl nei vapori di nitrobenzolo ha dato i risultati seguenti:

Peso della sostanza	gr. 0,0229.
Volume del vapore	c.c. 226,623.
Valore di B	12,33
Temp <sup>a</sup> . ebull. nitrobenz.	210
Densità trovata (aria = 1)	8,17
„ calcolata	8,11



Questa sostanza è stata preparata da me per la prima volta.

Il metodo è lo stesso che per gli eteri precedenti.

Soltanto trattandosi di un composto solido e ben cristallizzato lo si purificò cristallizzandolo dall'acqua in cui si scioglie bene a caldo, mentre vi è poco solubile a freddo. Fonde a 47°.

All'analisi elementare ha dato i seguenti risultati:

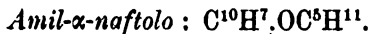
I. gr. 0,2968 di sostanza dettero: gr. 0,8346 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,2816 di H<sup>2</sup>O

II. gr. 0,2737 di sostanza dettero: gr. 0,7724 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,2608 di H<sup>2</sup>O

Il che corrisponde per 100 parti :

	trovato		calcolato $C^{10}H^{20}O^2$
	I.	II.	
C	76,68	76,70	76,80
H	10,54	10,57	10,40

Trattandosi di un composto solido e che fonde anche a temperatura relativamente elevata l'indice di rifrazione non si potè determinare direttamente, mà dovetti contentarmi di ricavarlo da dati fornitimi da una soluzione benzolica.



Anche questa sostanza è stata ottenuta da me per la prima volta. Il metodo di preparazione è essenzialmente quello tenuto per gli altri eteri.

Si presenta come un liquido che, per ripetute distillazioni nel vuoto, si può avere incolore; ma che si colora con grande facilità se resta esposto alla luce; dapprima diviene giallo, poi rosso cupo. Ha odore spiacevole, bolle decomponendosi tra i 317 e i 319° (temp.<sup>ra</sup> corr.<sup>ta</sup>) alla pressione corretta di 741,9 mm. All'analisi elementare ha dato i risultati seguenti :

I. gr. 0,2062 di sostanza dettero : gr. 0,6347 di  $CO^2$  e gr. 0,1630 di  $H^2O$

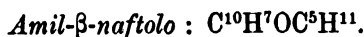
II. gr. 0,3455 di sostanza dettero : gr. 1,0636 di  $CO^2$  e gr. 0,2672 di  $H^2O$

III. gr. 0,2970 di sostanza dettero : gr. 0,9135 di  $CO^2$  e gr. 0,2303 di  $H^2O$

Il che corrisponde per 100 parti :

	trovato			calcolato per $C^{15}H^{20}$
	I.	II.	III.	
C	83,89	83,95	83,88	84,11
H	8,77	8,59	8,61	8,41

Di questo composto non si potè determinare l'indice di rifrazione rispetto alla riga  $H\gamma$  atteso il suo forte potere assorbente.



È stato ottenuto da me per la prima volta nel solito modo. È

un liquido un pò colorato in giallo che si altera alla luce ed all'aria con facilità anche maggiore che il corrispondente composto dell' $\alpha$  naftolo. Ha odore assai spiacevole e bolle, decomponendosi, tra i 323 e i 326° (temp.<sup>ra</sup> corr.<sup>ta</sup>) alla pressione corretta di 759,3 mm. All'analisi elementare ha dato i risultati seguenti:

I. gr, 0,4650 di sostanza dettero: gr. 1,4316 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,3570 di H<sup>2</sup>O

II. gr. 0,3705 di sostanza dettero: gr. 1,1377 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,2803 di H<sup>2</sup>O

Il che corrisponde per 100 parti:

	trovato		calcolato per C <sup>15</sup> H <sup>20</sup> O
	I.	II.	
C	83,96	83,74	84,11
H	8,53	8,40	8,41

Nelle seguenti tabelle sono riunite tutte le esperienze da me fatte, sia sopra il potere rifrangente delle sostanze sopra descritte sia sopra i punti di congelamento delle loro soluzioni benzoliche.

*Tabella N.º 1.*

Nella tabella N.º 1 sono riportati i risultati diretti delle esperienze, cioè le densità e gli indici di rifrazione delle sostanze alle diverse temperature. Per la diamil-rezorcina ho riportato la concentrazione della soluzione benzolica e gli indici di rifrazioni relativi a questa soluzione. Gli indici di rifrazione del benzolo da me adoperato sono i seguenti alla temp. di 11°.

$$\mu_{\alpha} = 1,50210 \quad \mu_{\beta} = 1,51911 \quad \mu_{\gamma} = 1,52970$$

La densità alla temp. di 11° era  $d_4^{11} = 0,88877$ .

*Tabella N.º 2.*

Nella tabella N.º 2 sono riportati tutti i valori relativi ai poteri rifrangenti specifici e molecolari sia rispetto alla formola  $\frac{n_{\alpha}^2 - 1}{d}$  sia rispetto a quella

$$\frac{n_{\alpha}^2 - 1}{(n_{\alpha}^2 + 2) d}$$

Accanto ai numeri che esprimono i poteri rifrangenti molecolari trovati sono quelli calcolati in base alle teorie di Landolt e Brühl; nelle colonne successive si hanno le differenze tra i valori rispettivi. Per la dispersione vengono dati i valori secondo Gladstone e quelli secondo Ketteler.

*Tabella N° 3.*

In questa tabella sono tutti i dati che si riferiscono ai punti di congelamento delle soluzioni benzoliche delle sostanze da me studiate.

*Conclusioni.*

Esaminando la tabella N° 2 mi sembra che si possa concludere che ciò che aveva ammesso il Prof. Nasini si verifica con tutta esattezza, cioè che al contrario di quello che sostiene il Prof. Brühl, spesso per serie intiere di corpi si ha il fatto che per successive modificazioni nella composizione, il potere rifrangente aumenta e il potere dispersivo diminuisce.

Diminuisce il potere dispersivo e il disaccordo tra i poteri rifrangenti molecolari trovati e quelli calcolati si fa più grande. Il diisomilbenzolo è fra tutti, il composto che si comporterebbe in un modo più anormale, almeno fino ad un certo punto. Prendendo in generale, come base, dei confronti la formola  $\frac{\mu_{\beta} - \mu_{\alpha}}{d}$ , giacchè non per tutti i composti studiati dal Prof. Nasini e da me si ha il valore  $\frac{\mu_{\gamma} - \mu_{\alpha}}{d}$ , o nel caso particolare anche

i valori  $\frac{\mu_{\gamma} - \mu_{\alpha}}{d}$ , si vede che il diisomilbenzolo ha un potere dispersivo assai minore di quello del cimolo e nondimeno il disaccordo tra i valori trovati per il potere rifrangente e quelli calcolati non è maggiore che pel cimolo; ad ogni modo però vi è molto meno accordo pel diisomilbenzolo che ha un potere dispersivo così basso di quello che non ve ne sia pel benzolo che disperde assai di più. Venendo poi agli eteri è facile vedere come essi confermano nel modo il più completo quanto aveva sostenuto il Nasini e nel tempo stesso quanto io aveva supposto nel cominciare



il lavoro. L'etere amilico del timolo ha un potere dispersivo assai minore di quello del timolo, ma mentre per il timolo la differenza tra il valore trovato e il calcolato era di 1,19 (formola  $n$ ) e di 0,19 (formola  $n^2$ ), pel suo etere amilico si hanno invece differenze di 2,7 e 1,11, differenze equivalenti presso a poco al valore di un doppio legame. Di più il potere dispersivo supera di pochissimo quello dell'alcool cinnamico cosicchè ad esso le regole del Brühl dovrebbero potersi applicare.

Per l'amil-eugenolo poi si ha addirittura un potere dispersivo piccolissimo, minore di quello dei derivati del benzolo a catena laterale satura, eppure le differenze tra i valori calcolati ed i trovati equivalgono ad una volta e mezza il valore di un doppio legame con la formola  $n$  ed a quello di un doppio legame per la formola  $n^2$ : lo stesso è a dirsi per la diamil-resorcina.

Per ambedue questi composti, secondo il Brühl, le sue regole si potrebbero applicare con sicurezza; applicandole bisognerebbe modificare la loro formola che è, come è noto, stabilita con tutta certezza chimica.

Ed anche gli eteri amilici dei due naftoli hanno un potere dispersivo assai piccolo, assai più piccolo di quello del naftolo e degli eteri omologhi inferiori e nondimeno le divergenze tra i valori calcolati e i trovati si sono rese sempre più grandi. Si nota anzi una regolarità nella diminuzione del potere dispersivo e nello accrescimento del potere rifrangente; andando dal naftolo al suo etere amilico si potrebbe anzi con tutta probabilità prevedere quale sarà il composto della serie omologa per cui si avrà un potere dispersivo minore di quello dell'alcool cinnamico ed un potere rifrangente molecolare maggiore di quello calcolato per due o più doppi legami anche per la formola  $n^2$ : del resto poi è adesso dimostrato, come era già stato sostenuto dal Nasini, che la formola  $n^2$  non è da preferirsi affatto alla formola  $n$ , nè per considerazione teoriche, nè per considerazioni pratiche.

Mi sembra quindi di poter concludere:

Che realmente per serie intiere si possono introdurre modificazioni tali nella composizione delle sostanze da fare aumentare il potere rifrangente e nel tempo stesso diminuire il potere dispersivo; sì l'aumento dell'uno che la diminuzione dell'altro offrono una certa regolarità quando si comparano sostanze strettamente omologhe.

Notisi bene che con questo non intendo enunciare nessuna legge; mi limito a constatare un fatto che in alcuni casi, come p. es. nella serie dei naftoli, si verifica con abbastanza regolarità.

Stando così le cose non si può affatto ammettere che sia la dispersione una influenza perturbatrice come la vorrebbe il Brühl, e nemmeno si può ammettere che le regole da lui date si verifichino sempre per composti aventi dispersioni minori di quella dall'alcool cinnamico, giacchè io ho potuto prevedere l'esistenza di composti per cui si sarebbe avuta dispersione minore e disaccordo completo e questi composti ho potuto realmente preparare.

Riguardo agli abbassamenti molecolari del punto di congelamento delle soluzioni benzoliche degli eteri da me preparati è da notarsi come si abbiano in generale dei numeri che accennano ad una parziale decomposizione delle sostanze da me studiate; questo sta in relazione col modo col quale queste si comportano per l'azione del calore. Ho già avuto occasione di dire che tutti questi eteri si decompongono più o meno all'ebullizione cosicchè quando si vogliono purificare conviene distillarli nel vuoto. È però notevole il fatto che mentre l'etere amilico del timolo è quello che meno facilmente si decompone per l'azione del calore e gli altri, specialmente gli amil-naftoli di più, dai punti di congelamento al contrario si dedurrebbe che, in soluzione, si decompone di più l'etere del timolo e meno degli altri quelli dei due naftoli che danno valori presso che normali; vero è che questi due eteri hanno un punto d'ebollizione assai più elevato di quello degli altri.

È pure da osservarsi che il disaccordo tra i valori calcolati ed i trovati per gli abbassamenti molecolari è molto più grande calcolando la concentrazione secondo l'Arrhenius e il Beckmann che non secondo il Raoult.

Questo lavoro è stato eseguito sotto la direzione del prof. Nasini al quale porgo i miei ringraziamenti per avermi iniziato in questi studi di Chimica fisica.

TABELLA N. 1

NOME DELLE SOSTANZE	FORMULA	Peso molecol.	Temperatura	Peso specifico d <sub>4</sub> <sup>t</sup>	$\mu_{Li}$	$\mu_{\alpha}$	$\mu_{Na}$	$\mu_{Ti}$	$\mu_{\beta}$	$\mu_{\gamma}$
Diamil-benzina .	$C^6H^4 \begin{matrix} C^5H^{11} \\ C^5H^{11} \end{matrix}$	218	15,2	0,87446	1,49230	1,49317	1,49673	1,50069	1,50587	1,51397
Amil-timolo . . .	$C^6H^5 \begin{matrix} CH^8 \\ OC^5H^{11} \end{matrix}$	220	14,15	0,90346	1,48778	1,48831	1,49230	1,49683	1,50174	1,51019
Amil-eugenolo . .	$C^6H^5 \begin{matrix} OCH^8 \\ OC^5H^{11} \end{matrix}$	234	14,8	0,97291	1,50786	1,50856	1,51284	1,51775	1,52386	1,52990
Diamil-resorcina	$C^6H^4 \begin{matrix} OC^5H^{11} \\ OC^5H^{11} \end{matrix}$	250	10,1	Soluzione nel Benzolo 0,89459	1,50047	1,50136	1,50601	1,51118	1,51801	1,52832
Amil- $\alpha$ -naftolo . .	$C^{10}H^7OC^5H^{11}$	214	14,2	1,00689	1,56288	1,56404	1,57049	1,57806	1,58808	—
Amil- $\beta$ -naftolo . .	$C^{10}H^7OC^5H^{11}$	214	12	1,01555	1,56915	1,57052	1,57679	1,58452	1,59485	—

TABELLA N. 2.

NOME DELLE SOSTANZE	FORMULA	Peso molecol	Temperatura	$\frac{\mu_{\alpha}-1}{d}$	$\frac{P}{d} \frac{\mu_{\alpha}-1}{d}$	$R_{\alpha}$	Differenze	$\frac{\mu_{\alpha}^2-1}{(\mu_{\alpha}^2-2)d}$	$\frac{P}{d} \frac{\mu_{\alpha}^2-1}{(\mu_{\alpha}^2-2)d}$	$R'_{\alpha}$	Differenze	$\frac{\mu_{\beta}-\mu_{\gamma}}{d}$	$\frac{\mu_{\beta}-\mu_{\alpha}}{d}$	$\frac{\mu_{\gamma}-\mu_{\alpha}}{d}$	$\mu_{\beta}^2-\mu_{\alpha}^2$	$\mu_{\gamma}^2-\mu_{\alpha}^2$	$\mu_{\beta}^2-\mu_{\gamma}^2$	$\frac{\mu_{\beta}^2-1}{\mu_{\beta}-1}$	$\frac{\mu_{\gamma}^2-1}{\mu_{\gamma}-1}$	$\frac{\mu_{\beta}^2-1}{\mu_{\beta}-1}$	$\frac{\mu_{\gamma}^2-1}{\mu_{\gamma}-1}$	
Diamil-renzina	$C^8H^{10} \begin{matrix} C^8H^{11} \\ C^8H^{11} \end{matrix}$	216.15	20, 56397	122, 9	121	1, 9	0, 33243	72, 46	72, 06	0, 4	0, 02478	—	0, 02378	0, 01462	0, 05042	1, 05087	0, 03005	1, 03068				
Amil-timolo	$C^8H^7 \begin{matrix} C^8H^8 \\ C^8H^9 \end{matrix}$	220.14	15, 0, 54048	118, 90	116, 2	2, 7	0, 31907	70, 19	69, 08	1, 11	0, 02484	—	0, 02422	0, 01486	0, 05245	1, 05399	0, 03198	1, 03308				
Amil-eugenolo	$C^8H^8 \begin{matrix} C^8H^9 \\ C^8H^{10} \end{matrix}$	234.14	80, 0, 52272	122, 32	118, 6	3, 52	0, 30687	71, 76	70, 36	1, 40	0, 02265	—	0, 02193	0, 01572	0, 04998	1, 05088	0, 03506	1, 03635				
Diamil-resorcina	$C^8H^7 \begin{matrix} OC^8H^{11} \\ OC^8H^{11} \end{matrix}$	250.10	10, 52220	130, 55	126, 6	3, 95	0, 30755	70, 88	75, 22	1, 67	—	—	0, 02309	0, 01883	—	—	—	—				
Amil- $\alpha$ -naftolo	$C^{10}H^7 \begin{matrix} OC^8H^{11} \\ OC^8H^{11} \end{matrix}$	214.14	20, 56020	119, 88	113, 2	6, 68	0, 32307	69, 13	66, 40	2, 73	—	0, 02503	—	0, 02397	—	—	—	0, 04980	1, 05241			
Amil- $\beta$ -Naftolo	$C^{10}H^7 \begin{matrix} OC^8H^{11} \\ OC^8H^{11} \end{matrix}$	214.12	0, 56158	120, 18	113, 2	6, 98	0, 32321	69, 17	66, 40	2, 78	—	0, 02531	—	0, 02415	—	—	—	0, 05081	1, 05297			

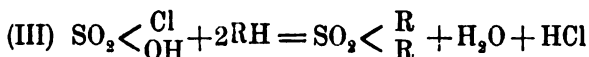
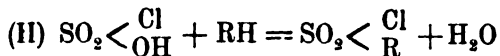
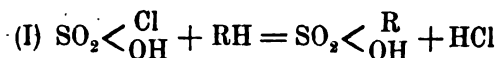
TABELLA N. 3

NOME DELLE SOSTANZE	FORMULA	Peso molecolare	SOLVENTE	Concentrazione		Abbassamento	Coefficiente di Abbassamento		Abbassamento molecolare	
				Secondo Raoult	Secondo Arrhenius e Beckmann		Secondo Raoult	Secondo Arrhenius e Beckmann	Secondo Raoult	Secondo Arrhenius e Beckmann
Amil-timolo . . .	$C^9H^7$	220	Benzolo	11,976	9,462	3,22	0,2688	0,3403	59,136	74,866
	$C^6H^3$			4,238	1,44	0,2775	0,3263	61,050	71,785	
	$OC^5H^{11}$			2,245	1,933	0,2851	0,3311	62,715	72,840	
Amil-eugenolo . .	$C^9H^5$	234	"	4,900	4,131	1,11	0,2265	0,2687	53,001	62,880
	$C^6H^3$			3,090	2,647	0,74	0,2394	0,2796	56,043	65,422
Diamil-resorcina.	$C^6H^4$	250	"	2,172	1,8693	0,47	0,2164	0,2514	54,097	62,850
Amil- $\alpha$ -naftolo . .	$C^{10}H^7$	214	"	3,636	3,104	0,87	0,2392	0,2805	51,211	60,427
	$OC^5H^{11}$			1,981	1,714	0,50	0,2574	0,2916	54,014	62,402
Amil- $\beta$ -naftolo . .	$C^{10}H^7$	214	"	6,023	5,039	1,427	0,2360	0,2832	50,504	60,605
	$OC^5H^{11}$			3,080	2,606	0,77	0,2500	0,2954	53,500	63,216

**Sulla formazione dei cloruri acidi per azione  
della cloridrina solforica;  
di GIACOMO CARRARA.**

La formazione dei cloruri acidi nella reazione dell'acido cloro-solforico sugli idrocarburi aromatici e loro derivati, è stata osservata prima da Knapp (1) sulla benzina.

In seguito Armstrong (2) studiando l'azione dell'acido clorosolforico sulla bromobenzina, nitrobenzina, naftalina ecc. concluse che i cloruri acidi ecc., osservati da Knapp o non si formano, o si hanno in piccola quantità. Beckurts ed Otto (3) nei loro studi sopra l'azione della cloridrina sul toluene, sullo xilene, sulla monoclorobenzina dedussero che avvengono le seguenti reazioni:



e tra esse in alcuni casi la (I) o la (II) sono le reazioni principali e la (III) solo secondaria, in altri invece solo la (I) è principale e sono secondarie le altre.

P. Spica facendo reagire la cloridrina solforica sul cimenè non ottenne il cloruro del solfoacido (4).

Paternò e Canzoneri (5) agendo invece sul bromocimene ne ottennero in quantità piuttosto notevole in confronto di quelle accennate dai precitati autori. Io pure lo ottenni dal clorocimene (6): però notai, nei numerosi trattamenti che ebbi occasione di fare, che la quantità di cloruro ottenuta nelle diverse operazioni era assai variabile, e per nulla affatto proporzionale al clorocimene impiegato; anche adoperando lo stesso clorocimene e la stessa cloridrina, e operando sempre a bagnomaria.

(1) *Zeit. für Chemie.* 1869, pag. 41.

(2) *Berl. Berichte*, t. IV, 356.

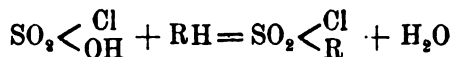
(3) „ „ 1878, t. XI, pag. 2061.

(4) *Atti Istituto Veneto*, vol. VII, serie V, 1881.

(5) *Gazzetta Chimica*, 1881, pag. 130.

(6) *Atti Istituto Veneto*, t. VII, 1889.

Ciò mi faceva dubitare che la reazione colla quale Otto e Beckurts spiegano la formazione del cloruro, cioè per eliminazione di acqua



non fosse, almeno per questo caso, la vera.

A ciò ero pur tratto da altre considerazioni. Infatti: dal solfoacido per semplice trattamento del sale potassico secco con percloruro di fosforo si ottiene il corrispondente cloruro identico a quello avuto direttamente dal clorocimene, e inoltre fondendo con idrato di potassio tanto il solfoacido che il cloruro avuto dal clorocimene, io ottenni l'identico fenol, e ciò mi fu dimostrato sia da tutte le reazioni che dal punto di fusione 91° che è loro comune.

Per conseguenza bisogna ammettere che tanto la catena solfonica che la clorosolfonica occupano la stessa posizione nel nucleo clorocimeno (1); quantunque in vista del diverso andamento della reazione non sarebbe stato fuori di possibilità il pensare che l'eliminazione di acqua in un caso e l'eliminazione di acido cloridrico nell'altro avessero potuto essere causa della formazione di derivati isomeri. Allo scopo di vedere se la quantità di cloridrina influisse su queste reazioni, feci gocciolare lentamente in due palloni, contenenti 31 grammi ciascuno, dello stesso clorocimene, e scaldati a 100° gr. 42,8 di cloridrina in uno, e nell'altro gr. 21,4, cioè nelle proporzioni di 2 molecole per il primo, ed una per il secondo sempre per una di clorocimene. La temperatura fu mantenuta tra i 98 ed i 100° per tutta la durata dell'operazione. Allorchè vidi quasi cessato lo sviluppo di HCl, sospesi l'operazione e trattai con acqua a caldo. Rimase una parte indisciolta in entrambi i prodotti. I residui insolubili così avuti vennero lavati con acqua calda fino a reazione neutra e dopo raffreddamento vennero prima compresi tra carta da filtro e poi asciugati a 100 gradi. Pesavano: quello proveniente da due molecole di cloridrina per una di clorocimene gr. 26,5 e quello invece proveniente da una molecola di cloridrina per una di clorocimene gr. 5,0.

(1) Del resto sarebbe stata poco probabile l'isomeria di posizione in questo senso trattando i di due gruppi di carattere negativo entrambi,

L'aspetto di questi residui era affatto omogeneo, fondevano entrambi a 64°, temperatura di fusione del cloruro del solfoacido.

Per escludere il dubbio che il prodotto insolubile formatosi per l'azione di 2 molecole di cloridrina fosse diverso dal cloruro solfonico, che già io analizzai e descrissi (1) allorchè lo ottenni da una molecola di cloridrina su una di clorocimene, ne feci una combustione, che fornì i risultati seguenti:

Gr. 0,322 di sostanza diedero gr. 0,145 di H<sub>2</sub>O e gr. 0,537 di CO<sub>2</sub>. Il che darebbe per 100

trovato	calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ClSO <sub>2</sub> Cl
C 45,34	44,94
H 5,00	4,49

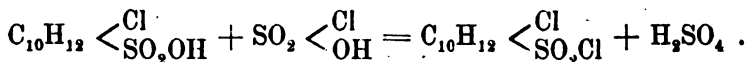
Evidentemente l'enorme differenza tra la quantità di cloruro formatosi nelle due reazioni indica che la cloridrina reagisce sull'acido preformatosi.

Di ciò mi accertai facendo gocciolare lentamente in un palloncino scaldato a 100° e contenente 10 grammi di solfoacido secco gr. 5 di cloridrina solforica; cessato lo sviluppo dell'HCl ripresi anche questo con acqua ed ebbi un residuo insolubile che, trattato come i precedenti e pesato, trovai di gr. 5,6. Fondeva anch'esso a 64°. Dopo cristallizzazione dall'etere ne determinai il cloro ed ebbi:

Gr. 0.439 di sostanza diede gr. 0.475 di ClAg, perciò si avrà per 100

trovato	calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>
Cl 26,48	26,59

Perciò io credo che la formazione del cloruro acido non si debba spiegare secondo Beckurts ed Otto; ma piuttosto per un'azione della cloridrina sul solfoacido preformato secondo l'equazione:



Con ciò si avrebbe una ragione di più per spiegare come nel cloruro e nel solfoacido, le catene clorosolfonica e solfonica occupano la stessa posizione dentro il nucleo benzinico. È vero che

(1) Nota citata.



avviene la formazione del cloruro in piccola quantità tanto se la cloridrina è esattamente corrispondente al clorocimene molecola a molecola come se è anche un po' in difetto. Però si deve osservare che in questi casi c'è sempre del clorocimene inalterato. Già Paternò e Canzoneri (1) osservarono per il bromocimene questo fatto.

Se questo modo d'interpretare tale formazione si possa estendere agli altri casi io non posso asserire non avendo provato; però è certo che esso si presta bene a spiegare i risultati diversi avuti in tali reazioni, specialmente se si tien conto che in simili preparazioni ordinariamente, si adoperano bilance grossolane perchè non hanno influenza apprezzabile i piccoli eccessi o difetti di cloridrina, e se si tiene anco conto dello stato di fluidità del prodotto della reazione alla temperatura alla quale si opera, il quale può favorire od ostacolare il diffondersi della cloridrina nella massa,

*Della trasformazione del cloruro in solfoacido.*

Paternò e Canzoneri (2) osservarono che il cloruro dell'acido bromocimensolforico, mentre restava inalterato con l' $H_2O$  si trasformava in solfoacido bollito con alcool.

Lo stesso fatto constatai io pure. Mettendo a ricadere per 12 ore 5 grammi di cloruro con 30 grammi d'alcool a  $98^\circ$ , ebbi una soluzione leggermente gialliccia. Scacciato interamente l'alcool ebbi un residuo completamente solubile nell' $H_2O$ , mentre il cloruro non lo è affatto, e la soluzione acquosa mostrò marcatissima reazione acida. Dopo aver neutralizzato con carbonato di bario feci cristallizzare il filtrato, ed i cristalli analizzati diedero i seguenti risultati:

Da gr. 1,070 di sale, contenente ancora l'acqua di cristallizzazione, ottenni gr. 0,370 di solfato di bario.

Così per 100 si avrà

trovato	calcolato per $(C_{10}H_{12}ClSO_3)_2Ba + 3H_2O$
20,32	19,97 .

Se invece di lasciare le soluzioni di alcool e cloruro acido per 12 ore a ricadere si lasciano un'ora e mezza, e poi la soluzione alcoolica si lascia evaporare spontaneamente e lentamente, dopo due giorni si depongono dei bellissimi cristalli, bianchi o legger-

(1) Memoria citata.

(2) Memoria citata.

mente ambrati, di forma prismatica appuntiti alle estremità. Questi cristalli lavati con piccole quantità d'alcool e con l'acqua fredda poi, fino a reazione neutra, differivano dal cloruro per il punto di fusione 42-43° e per l'aspetto e la forma cristallina. Differiscono dal solfoacido, oltre che per il punto di fusione, perchè sono insolubili in acqua fredda, solo dopo una prolungata ebullizione vi si sciolgono in parte comunicandole reazione acida assai evidente, mentre in parte passano col vapor d'acqua stesso; sono pure solubili nell'etere e nella benzina. Si decompongono e volatilizzano per riscaldamento già verso i 110-120°.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. Gr. 0,375 di sostanza diedero gr. 0,215 di H<sub>2</sub>O e gr. 0,715 di CO<sub>2</sub>,

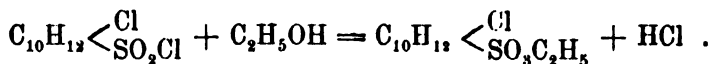
II. Gr. 0,395 di " " gr. 0,230 di H<sub>2</sub>O e gr. 0,760 di CO<sub>2</sub>;

III. Gr. 0,309 di " " gr. 0,166 di ClAg.

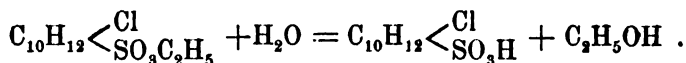
Per 100 si avrà

	I	II	III	per C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> ClSO <sub>3</sub>
C	52,26	52,45	—	52,08
H	6,34	6,45	—	6,14
Cl	—	—	12,62	12,83.

Perciò questa sostanza sarebbe l'etere etilico del solfoacido, la cui formazione dal cloruro non si può spiegare con l'equazione:



In questo modo la trasformazione del cloruro acido in solfoacido troverebbe la sua ragione per la formazione di questo etere etilico, il quale poi con l'acqua darebbe il solfoacido:



L'esistenza di questo composto intermedio spiega perchè si riesca a far reagire facilmente la molecola d'H<sub>2</sub>O per mezzo dell'alcool, laddove l'acqua stessa non reagisce o reagisce pochissimo e lentamente.

Osservazioni sulla pubblicazione dei D.ri L. De Blasi e G. Russo Travali " Ricerche sul potere riduttore dei microrganismi ,

del Dott. TEODORO LEONE.

In una memoria, pubblicata nell'ultimo fascicolo della Gazzetta Chimica, L. De Blasi e G. Russo Travali si occupano del potere riduttore dei microrganismi (1). Occupandomi anch'io, sin dal dicembre 86 (2), di un tale argomento mi occorre fare rilevare alcuni errori nei quali sono incorsi gli autori tanto nella osservazione che nello apprezzamento dei fatti.

Gli autori in conclusione delle loro ricerche assumono che nella decomposizione della gelatina nutritiva per mezzo dei germi *primo a comparire è per lo più l'acido nitrico talvolta contemporaneamente all'acido nitroso e che tale apparizione avviene da uno a tre giorni dopo l'innesto; in seguito diminuisce la quantità di acido nitrico ed aumenta quella dell'acido nitroso etc.*

A dare una spiegazione a questi fatti gli autori dicono non restare che un'unica ipotesi e sarebbe quella di ammettere che *l'azoto degli albuminoidi si trovi in istati diversi di azoto amidico, imidico, terziario e quaternario e probabilmente anche allo stato di ossido e che quindi l'azoto delle sostanze proteiche esce in quel primo stadio allo stato di acido nitrico.*

Ora io, ammettendo anche il caso più favorevole supposto dagli autori, che cioè l'azoto si trovi allo stato di ossido, domando: è mai possibile che quest'ossido d'azoto in quelle condizioni esca allo stato di acido nitrico? Perchè avvenga una tale trasformazione bisogna che l'ossido di azoto assorba ancora dell'ossigeno, ed è mai possibile che i germi ossidino gli ossidi di azoto nell'istante in cui essi, come è noto, li riducono potentemente? Ma sia pur così.

Io non dubito punto che gli egregi autori abbiano osservato in quel primo stadio la presenza dell'acido nitrico e dell'acido nitroso, anzi ci sarebbe da meravigliarsi se essi, nelle condizioni nelle

(1) Gazzetta Chimica Italiana 1889, pag. 440.

(2) Atti della R. Accademia dei Lincei 1887, pag. 37 e Gazzetta Chimica 1887, p. 505.

quali disposero le loro ricerche, asserissero che in quel primo stadio non si rinviene nè acido nitrico nè acido nitroso; è però da sapersi che sulla presenza qualitativa dell'acido nitrico in quel primo stadio i germi non ci hanno nulla da fare.

Gli autori hanno innestato i loro germi direttamente nella gelatina nutritiva (1) ed è bene che si sappia che la gelatina nutritiva contiene dell'acido nitrico. È questo un fatto che io ho avuto occasione più volte di constatare; un fatto sul quale il D.r Petri assistente del Koch si è intrattenuto con le sue recenti pubblicazioni (2); un fatto il quale, del resto, è stato reso palese dalle notizie forniteci dal D.r Wurster sul metodo di preparazione della gelatina (3).

Nella preparazione della gelatina, è detto in una memoria del Petri (4), i grassi vengono allontanati per mezzo della saponificazione con calce; per allontanare l'eccesso di calce si lava con acqua; però, restando sempre considerevoli quantità di calce, si ricorre alla neutralizzazione con acido nitrico ed è per ciò che la gelatina contiene sempre delle quantità più che apprezzabili di acido nitrico allo stato di nitrato di calcio.

La quantità di acido nitrico contenuta nella gelatina fu dosata dal Petri (5) col metodo di Schulze-Tiemann e fu trovata uguale a 0,13 %, quantità la quale, comunque diluita nei liquidi di cultura, sarà sempre apprezzabilissima essendo la reazione di Kopp per l'acido nitrico sensibile anche sino a  $\frac{1}{200000}$  (6).

(1) La gelatina nutritiva adoperata dagli Autori ha la seguente composizione

Acqua distillata	gr. 1000
Carne triturrata	gr. 500
Gelatina	gr. 80
Peptone	gr. 10
Sale comune	gr. 5

Carbonato sodico q. b. per alcalinizzare leggermente.

(2) R. I. Petri — Ueber den Gehalt der Nährgelatine an salpetersäure. — Centralblatt für bakteriologie und parasitenkunde 1889 p. 457 e Reduktion von nitraten durch die Cholera-bakterien id. p. 561 e 593.

(3) Nachtrag zu Ueber den Gehalt der Nährgelatine an salpetersäure l. c. p. 679.

(4) R. I. Petri — Nachtrag zu " Ueber etc, „ l. c. p. 679.

(5) Centralblatt für bakteriologie und parasitenkunde 1889 p. 457.

(6) Die Chemische und mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung des Wasser von Tiemann und Gärtner — Dritte Auflage von Kubel-Tiemann's, p. 39.

Le gelatine nutritive impiegate dagli autori, contenendo 80 grammi di gelatina per 1000 grammi di acqua, contenevano quindi originariamente delle quantità più che apprezzabili di acido nitrico.

Ma vi ha ancora di più.

Gli autori per constatare la presenza dell'acido nitrico impiegano il reattivo di Kopp (difenilamina ed acido solforico); essi però non riflettono che questo reattivo è anche un reattivo caratteristico dell'acido nitroso (1) e che, per piccole quantità di acido nitroso, la reazione è molto più sensibile con l'acido nitroso che con l'acido nitrico. Le piccole quantità di acido nitrico che non sono apprezzate dalla difenilamina vengono spesso rivelate da questo reattivo quando esse sono state ridotte in acido nitroso. Ancora quando, quindi, l'acido nitrico contenuto originariamente nella gelatina non avesse dato con la difenilamina, prima dello innesto, alcuna reazione (lo che non è ammissibile e per le esperienze di Petri e per tutte le prove da me fatte appositamente) od avesse dato una debolè reazione, in seguito (due, tre giorni dopo l'innesto) avrà dovuto dare con la difenilamina una reazione certamente molto più marcata; reazione più marcata che gli autori avranno attribuito ad acido nitrico ma che invece era dovuta alla sensibilità dell'acido nitroso formatosi per riduzione dell'acido nitrico originario ed infatti gli autori ebbero contemporaneamente a constatare l'acido nitroso per mezzo della reazione di Griess.

Le asserzioni degli autori sulla formazione dell'acido nitrico nel primo stadio non possono avere quindi alcun valore; essi in quelle condizioni per svelare l'acido nitrico non potevano adoperare più la difenilamina, giacchè questo reattivo per l'acido nitrico ha valore soltanto nell'assenza dell'acido nitroso (2). Del resto essendo stata provata la presenza originaria dell'acido nitrico nella gelatina, per provare quanto gli autori presumono non sarebbe più il caso di parlare di saggi qualitativi.

Debbo ancora mio malgrado aggiungere qualche parola sopra l'altra conclusione fatta dagli autori nel citato lavoro.

Gli autori dicono che innestando 27 specie di microrganismi nella gelatina nutritiva hanno sempre ottenuto riduzione di nitrati e non mai ossidazione di ammoniaca e quindi concludono che

(1) Untersuchung des Wassers — Dritte Aufl. v. Kubel-Tiemann's 39.

(2) Kubel-Tiemann loc. cit.

*l'ossidazione dell'ammoniaca osservata da altri sperimentatori non è un fatto biologico, ma semplicemente chimico . . . . . e che i batteri non ci hanno nulla da fare etc. etc.*

Si noti che gli autori fanno una tale conclusione senza avere mai avuto per le mani un fenomeno di nitrificazione, senza avere potuto mai osservare la scomparsa dei prodotti ammoniacali da un liquido di cultura !

Gli autori non hanno mai potuto osservare la nitrificazione dell'ammoniaca perchè non si sono messi certamente mai nelle condizioni di ottenerla.

L'ossidazione dell'ammoniaca non sta affatto *in urto ai principi scientifici* (?) come gli autori assumono.

La funzione dei germi nello attaccare le sostanze organiche non è doppia, è unica, la doppia funzione sarebbe una funzione apparente.

I germi nello svilupparsi ossidano le sostanze organiche originarie ed i loro prodotti di decomposizione — L'acido carbonico che si rinviene nelle acque è un rappresentante della sostanza organica ossidata.

Questa ossidazione che avviene molto spesso per mezzo dell'ossigeno atmosferico può anche avvenire per mezzo d'altro ossigeno e può anche avvenire per mezzo dell'ossigeno dei nitrati.

Con un mio lavoro, che sarà pubblicato nel prossimo fascicolo della Gazzetta Chimica, ho dimostrato sperimentalmente come avvenga questa riduzione di nitrati.

I nitrati che vengono decomposti per mezzo dei germi farebbero le veci dell'aria atmosferica, essi cedendo il loro ossigeno si riducono nel modo stesso come si riduce l'aria atmosferica quando cede il suo ossigeno — L'azoto dei nitrati non prende parte nelle trasformazioni; esso vien messo, come quello dell'aria atmosferica, intieramente in libertà — L'ammoniaca che si produce nel primo stadio non proviene dai nitrati che si distruggono, essa proviene dalle sostanze organiche azotate delle quali si alimentano i germi e la produzione dell'ammoniaca cessa allora quando sono esaurite le sostanze organiche azotate assimilabili contenute nel terreno di cultura.

È in allora (quando cioè è cessata la produzione dell'ammoniaca) che i germi (sempre che possano continuare a vivere in quel mezzo di cultura), non trovando nel liquido di cultura altra so-

stanza azotata assimilabile che i prodotti ammoniacali formatisi, attaccano questi ed è in questa ossidazione che una parte almeno dell'azoto ammoniacale esce allo stato di prodotti nitrici.

Perchè si ottenga la ossidazione dell'ammoniaca è quindi necessario:

1. Che i germi possano ancor vivere a spese dei prodotti ammoniacali che si sono formati nel primo stadio.

2. Che nel mezzo ove i germi vivono sia cessata la formazione dei prodotti ammoniacali e che sia quindi esaurita la sostanza organica azotata decomponibile ed assimilabile e di sostanze azotate assimilabili non restino che i soli prodotti ammoniacali formatisi nel primo periodo.

Gli autori non poterono colle loro ricerche osservare alcun fenomeno di nitrificazione, dappoichè in alcuni casi non raggiunsero queste condizioni ed in altri casi, ancora che le avessero raggiunto, si misero in condizioni da non poterne osservare il fenomeno. In alcuni casi essi innestarono i loro germi direttamente in tubi di gelatina nutritiva ed in tali tubi prima che si esaurisse la sostanza organica azotata assimilabile, prima che cessi la produzione dei prodotti ammoniacali ci vuole bene del tempo; nei tubi di gelatina è noto, come siffatte trasformazioni avvengano molto lentamente. In altri casi gli autori innestarono i loro germi in acqua da 2 a 15 litri contenente soltanto una goccia di gelatina; in liquidi di cultura talmente diluiti le trasformazioni saranno sfuggite alla sensibilità dei reattivi.

Un esperimento nel quale sarebbero facilmente soddisfatte le sopradette condizioni e nel quale gli autori potrebbero osservare facilmente un fatto di nitrificazione sarebbe quello di aggiungere ad un litro di acqua comune non sterilizzata contenuta in un pallone, sei gocce, di gelatina nutritiva e di abbandonare il tutto a se stesso. In circa 30-40 giorni gli autori osserverebbero allora i fenomeni descritti nella mia memoria da loro citata (1). Quando avranno osservato i fatti ed avranno studiato bene l'argomento, ne sono sicuro, essi non ascriveranno più l'ossidazione dell'ammoniaca osservata da altri ad un fatto chimico, ma la ascriveranno ad un fatto puramente biologico.

Palermo Luglio 1889.

(1) Atti della R. Accademia dei Lincei 1887 p. 37 e Gazzetta Chimica 1887 p. 505.

1°. **Sopra alcune nuove combinazioni ammoniacali  
del mercurio;**

II°. **Diagnosi dei composti di mercuriammonio;  
di L. PESCI.**

I.

Quando Curtius nel 1887 (1) ottenne per primo l'idrazina o di-amidogeno, a me venne l'idea di tentare la preparazione di quella base dal cosiddetto cloroamiduro di mercurio ( $\text{Hg NH}^2\text{Cl}$ ).

Dopo ripetute esperienze riuscite negative abbandonai l'argomento.

In quella circostanza però sperimentai altre combinazioni ammoniacali del mercurio e tentai anche la preparazione della sostanza indicata dagli autori col nome di bromoamiduro di mercurio (2).

Si fu all'occasione di questa preparazione che ebbi l'opportunità di scoprire nuovi composti che mi pare meritino di essere consegnati alla storia del mercurio.

Le mie ricerche presero naturalmente un nuovo indirizzo dopo le importanti esperienze di Rammelsberg (3) dalle quali risultò che il composto indicato col nome di *precipitato bianco infusibile*, o *cloroamiduro di mercurio* e l'altro detto *precipitato bianco fusibile* o *cloruro di mercuriodiammonio*, sono combinazioni molecolari del cloruro di ammonio col *cloruro di mercuriammonio* ( $\text{Hg}^2\text{NCl}$ ), e debbonsi rappresentare colle formole:

$\text{Hg}^2\text{NCl}$ ,  $\text{NH}^4\text{Cl}$  per il primo, invece di  $\text{HgNH}^2\text{Cl}$

e  $\text{Hg}^2\text{NCl}, 3\text{NH}^4\text{Cl}$  per il secondo, invece di  $\text{HgCl}^2, 2\text{NH}^3$ .

Due dei composti da me trovati sono difatti affini a questi perchè rappresentano delle combinazioni molecolari del *bromuro di mercuriammonio*  $\text{Hg}^2\text{NBr}$  col bromuro d'ammonio.

Prima di entrare nella descrizione dei nuovi composti, credo utile esporre sommariamente i metodi che ho seguito nelle analisi.

(1) Berichte 1887-1632.

(2) Gmelin Anorg. Chemie III, 832.

(3) Journ. für prakt. Chemie 38,558.



La determinazione del mercurio fu praticata sciogliendo i composti nell'acido cloridrico e precipitando il metallo allo stato di solfuro per mezzo dell'idrogeno solforato. Oppure si separò il mercurio allo stato metallico precipitandolo dalla soluzione cloridrica mediante il cloruro stannoso.

Il bromo fu determinato decomponendo le sostanze entro tubo di vetro per mezzo del carbonato di sodio, e precipitandolo poi sotto forma di bromuro d'argento. Il metodo di Carius non fu applicato per le ragioni esposte da Thummel (1).

L'*azoto totale* quando (per generosa ospitalità del Prof. Vitali) mi fu possibile, lo determinai col processo che d'ordinario si applica alle sostanze organiche. Altre volte invece dovetti procedere alla decomposizione col monosolfuro di sodio, distillando la sostanza con una soluzione diluita di questo composto e raccogliendo l'ammoniaca prodottasi in un volume esattamente misurato di acido ossalico normale.

L'*azoto ammoniacale*, cioè quello appartenente alle molecole di sali ammoniacali combinate al sale mercuriammonico, fu valutato distillando con idrossido di potassio in soluzione diluita e raccogliendo l'ammoniaca nell'acido ossalico normale (2).

L'*azoto mercuriammonico*, cioè quello appartenente al radicale ( $\text{Hg}^2\text{N}$ ), fu determinato facendo agire il solfuro sodico sul residuo dell'operazione precedente.

---

Nei trattati (3) è detto che quando in una soluzione di bromuro mercurico si versa dell'ammoniaca, si forma un precipitato bianco avente la composizione  $\text{HgBr}^2\text{NH}_2$  (4)

In queste condizioni si ottiene invece un precipitato fioccoso di colore giallo chiaro, che si deposita con lentezza.

Lavato con acqua, seguita indefinitamente a cedere bromuro d'ammonio. Esso ha quindi una composizione che varia secondo la durata dei lavamenti.

(1) Jahresb. v. Fittica 1885, 1904.

(2) V. Fresenius ed. franc. 1885 pag. 189.

(3) Gmelin loc. cit.; Fremy, Encycl. I-III. 14 cah. pag. 264.

(4) Nel Gmelin questa formola è seguita da un punto interrogativo.

Dal prodotto di tre diverse preparazioni, lavato a freddo, ottenni all'analisi i numeri seguenti:

I gr.	2,0372	fornirono	gr.	1,4318	di Hg.
II „	3,6463	„	gr.	2,5765	„ „
III „	2,3022	„	gr.	1,4656	„ AgBr.
IV „	1,2367	„	gr.	1,0421	„ HgS.
V „	1,4690	„	cc.	33,4	di azoto $t=8^{\circ}, B=761$ .
VI „	1,2204	„	cc.	26,8	di azoto $t=8^{\circ}, B=761$ .
VII „	1,0401	bollito con $\text{Na}^2\text{S}$	diedero	gr.	0,0289 di $\text{NH}^3$ .
VIII „	0,7270	fornirono	gr.	0,4846	di AgBr.
IX „	0,8382	„	gr.	0,6433	di HgS.

Cioè per cento:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Hg	70,28	70,66	—	69,82	—	—	—	—	66,16
Br	—	—	27,09	—	—	—	—	28,60	—
N	—	—	—	—	2,75	2,66	2,29	—	—

X. gr. 7,0973 della sostanza analizzata ai numeri. I II III distillati con circa 200 cc. di potassa caustica al 3% diedero gr. 0,0544 di  $\text{NH}^3$ .

XI. gr. 7,9966 della sostanza analizzata ai numeri IV, V, e VI diedero nelle stesse condizioni gr. 0,0578 di  $\text{NH}^3$ .

Cioè:

	X.	XI.
N ammoniacale %	0,63	0,60
Per $\text{HgNH}^2\text{Br}$ , o $\text{Hg}^2\text{NBr}$ , $\text{NH}^4\text{Br}$ si calcola:		

Hg %	67,57
Br „	27,03
N „	4,73
H „	0,67

100,00

N ammoniacale % 2,36.

Lo stesso composto trattato coll'acqua bollente assume un bel colore giallo aranciato, cede in maggior copia bromo e per la sua

composizione si va sempre più avvicinando al bromuro di mercuriammonio,  $\text{Hg}^2\text{NBr}$ , per il quale si calcola :

Hg %	80, 97
Br "	16, 19
N "	2, 83

Diffatti una porzione del preparato analizzato ai numeri I, II, III, lavata con acqua bollente fino a che il liquido di lavamento col nitrato d'argento non dava più che una leggera opalescenza e seccata nel vuoto sopra l'acido solforico, all'analisi diede i numeri seguenti :

- I. gr. 3, 3594 fornirono gr. 2, 5146 di Hg.
- II. " 2, 6840 " gr. 1, 9924 di Hg.
- III. " 1, 9999 trattati con  $\text{Na}^2\text{S}$  fornirono 0, 0612 di  $\text{NH}^3$
- IV. " 0, 8070 fornirono gr. 0, 3820 di AgBr.

Cioè per cento :

	I	II	III	IV
Hg	74,85	74,23	—	—
Br	—	—	—	20,14
N	—	—	2,52	—

Da questi fatti parmi si possa concludere che tra la soluzione acquosa di bromuro di mercurio e l'ammoniaca si forma forse in origine un composto analogo al *precipitato bianco infusibile*,  $\text{Hg}^2\text{NCl}, \text{NH}^4\text{Cl}$  (il quale appunto prende nascimento dal cloruro mercurico in simili condizioni), composto che coi lavacri perde progressivamente bromuro d'ammonio fino a ridursi con tutta probabilità e semplice bromuro di mercuriammonio.

Che il prodotto a tutta prima ingenerato sia effettivamente molto instabile al contatto dell'acqua, ho potuto dimostrare colle seguenti esperienze :

gr. 3, 0706 di bromuro mercurico furono sciolti in acqua distillata: si aggiunse ammoniaca pura fino a reazione alcalina e si diluì fino 1000 a c. c.

Dopo viva agitazione si filtrarono rapidamente 10. c. c. di li-

quido, che furono neutralizzati con acido nitrico e sottoposti alla determinazione del bromo per mezzo della soluzione  $\frac{N}{10}$  di azotato d'argento.

Si trovarono gr. 0, 0074 di Br.

Trascorse quattro ore circa si presero altri 10 c. c. e si ripeté l'esperimento.

Si trovarono gr. 0, 0112 di Br.

gr. 1, 7177 di bromuro mercurico furono sciolti in acqua e trattati con ammoniacca, diluendo poi la massa fino al volume di un litro.

Si filtrarono subito 10 c. c. di liquido e vi si determinò il bromo. Se ne trovarono gr. 0, 0062.

Dopo quattro ore di riposo in un eguale volume se ne riscontrarono gr. 0, 0066.

Quando sulla soluzione acquosa di bromuro mercurico si faccia reagire il carbonato d'ammonio in eccesso, o quando si abbandoni all'aria la stessa soluzione addizionata di molta ammoniacca, o quando finalmente si faccia in quest'ultima massa passare una corrente di anidride carbonica, si ottiene una sostanza bianca, pesante, composta di microscopici cristallini aghiformi, trasparenti.

Questa sostanza è molto facilmente decomponibile dall'acqua per opera della quale perde bromuro d'ammonio, convertendosi nel composto giallo precedentemente descritto.

Riuscì a purificarla operandone il lavamento con uno sciolto diluito di carbonato d'ammonio.

Trattata con idrossido di potassio o di sodio a caldo, svolge ammoniacca e si trasforma in bromuro di mercuriammonio  $Hg^2NBr$ .

Seccata sopra l'acido solforico e sottoposta all'analisi fornì i numeri seguenti i quali si riferiscono al prodotto di quattro diverse preparazioni.

I.	gr. 3,2846	diedero	gr. 2,1023	di Hg.
II.	" 2 6878	"	" 1,7322	" "
III.	" 0,7749	"	c.c. 34,4 di azoto	$t^{\circ}=9...B=774$
IV.	" 0,7274	"	gr. 0,4971	di AgBr.
V.	" 1,1137	"	" 0,8314	di HgS.

VI	gr. 1,2000	cc. 30 di acido T = 6.3 = 17.1
VII	gr. 1,2000	gr. 0,2500 di AgBr
VIII	gr. 1,2000	gr. 0,2500 di AgBr
IX	gr. 0,7000	cc. 30.0 di acido T = 1.8 = 14.7
X	gr. 0,2000	gr. 0,2500 di AgBr
XI	gr. 0,7000	gr. 0,2500 di AgBr
XII	gr. 0,2000	cc. 25.0 di acido T = 6.3 = 17.1

gr. 2, 1000 di sostanza bianca cristallina in circa 200,  
 cc. di petrolio bollente, e si ricavano gr.  
 0,0700 di acido T

XIII. Si versano nell'...  
 ... di ...  
 ... di ...  
 ... di ...

XIV. Si versano nell'...  
 ... di ...  
 ... di ...  
 ... di ...

Cioè per

1 cc  
 He 0,0000  
 H<sub>2</sub> — —  
 H — —

Il risultato è

Il risultato è

Questi risultati  
 in quanto ad

centrato o diluito a freddo. Nell'acido nitrico anche concentrato appare insolubile.

L'acido solforico diluito (10 %) lo scioglie a caldo e per raffreddamento si depono una sostanza cristallizzata in aghi od in lamine madreperlacee, che fu riconosciuta essere bromuro mercurico. Si scioglie lentamente alla temperatura ordinaria nel cloruro, bromuro e ioduro d'ammonio con isvolgimento di ammoniaca.

Scaldato a temperatura elevata si decompone senza fondere, svolgendo ammoniaca e sublimando diversi prodotti che mi riserbo di studiare in seguito.

Ho detto sopra che il composto  $4\text{Hg}^2\text{NBr}$ ,  $5\text{NH}^4\text{Br}$  trattato a caldo coll'idrossido di potassio o di sodio si trasforma in bromuro di mercuriammonio  $\text{Hg}^2\text{NBr}$ .

Ottenni il bromuro di mercuriammonio anche trattando direttamente la base di Millon (1) con acido bromidrico diluito.

Esso è una polvere di color giallo leggermente aranciato, anidra, insolubile affatto nell'acqua. Si scioglie con facilità nell'acido cloridrico anche diluito. L'acido nitrico anche concentrato non la scioglie; così pure per l'acido solforico. Al contatto del cloruro, bromuro o ioduro d'ammonio si comporta come il composto precedente. Si decompone al calore senza fondere, svolgendo piccola quantità di ammoniaca e producendo un sublimato nel quale prevale il mercurio metallico.

Seccato nel vuoto sopra l'acido solforico, all'analisi fornì i numeri seguenti: (2)

I	gr. 1,3534	diedero	gr. 1,2729	di	$\text{Hg S}$
II	„ 0,9788	„	„ 0,3292	„	$\text{AgBr}$
III	„ 1,0730	„	„ 0,3742	„	„
IV	„ 2,4722	distillati con	$\text{Na}^2\text{S}$	fornirono	gr. 0,0782 di $\text{NH}^3$ .
V	„ 1,6316	diedero	gr. 1,5357	di	$\text{HgS}$ .
VI	„ 0,6282	„	„ 0,2428	„	$\text{AgBr}$ .
VII	„ 0,8934	distillati con	$\text{Na}^2\text{S}$	fornirono	gr. 0,0306 di $\text{NH}^3$ .

(1) Gmelin, op. cit. pag. 817.

(2) Le analisi V, VI e VII furono eseguite sopra il composto preparato dalla base di Millon.

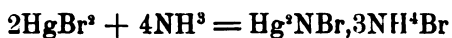
calcolato per	trovato						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Hg <sup>2</sup> NBr							
Hg 80,97 %	81,05	—	—	—	81,14	—	—
Br 16,19 „	—	15,94	15,35	—	—	16,45	—
N 2,83 „	—	—	—	2,61	—	—	2,82.

Trattando all'ebollizione con uno sciolto di bromuro d'ammonio, tanto il bromuro di mercuriammonio quanto il composto  $4\text{Hg}^2\text{NBr}$ ,  $5\text{NH}^4\text{Br}$  e filtrando dopo breve contatto, si ottiene una sostanza scolorita cristallizzata che si separa dal filtrato, per raffreddamento, in forme microscopiche, apparentemente romboedriche, trasparenti, aventi la composizione  $\text{Hg}^2\text{NBr}$ ,  $3\text{NH}^4\text{Br}$  che corrisponde a quella del precipitato bianco fusibile ( $\text{Hg}^2\text{NCl}$ ,  $3\text{NH}^4\text{Cl}$ ).

Lo stesso composto si ottiene aggiungendo ammoniaca diluita ad una soluzione di bromuro mercurico nel bromuro d'ammonio. E finalmente anche facendo reagire il bromuro mercurico e l'ammoniaca in soluzioni alcooliche. Preparato con quest'ultimo processo però è amorfo.

La nuova sostanza al contatto dell'acqua si decompone con grande facilità assumendo un coloramento giallo. Pare che l'alcool non la alteri.

La preparazione in seno all'alcool ha evidentemente luogo secondo l'equazione:



Esposta all'azione del calore, fonde con isvolgimento di ammoniaca, verso  $180^\circ$  in un liquido limpido, colorato leggermente di giallo. Portando più alto il calore si volatilizzano due sostanze delle quali una, più leggera, in forma di polvere bianca che si raccoglie in alto, e l'altra più pesante che si condensa in forma di goccioline trasparenti, leggermente giallo, che si rapprendono presto in massa cristallina. Anche sopra questa decomposizione aspetto di fare ulteriori ricerche quando possederò i mezzi occorrenti.

Si scioglie nell'acido solforico diluito bollente e per raffreddamento se ne separa bromuro mercurico. Si scioglie facilmente nel-

l'acido cloridrico concentrato o diluito. Si scioglie pure, lentamente però, nel cloruro, bromuro e ioduro d'ammonio con isvolgimento di ammoniaca.

Per opera della potassa o della soda caustica si decompone svolgendo ammoniaca e lasciando per residuo del bromuro di mercuriammonio.

Seccata nel vuoto sopra l'acido solforico, fornì all'analisi i numeri seguenti (1):

I.	gr.	1,0893	diedero	gr.	0,6572	di HgS.
II.	"	2,9459	"	"	1,5060	di Hg
III.	"	0,5298	"	"	0,3182	di HgS
IV.	"	2,8458	"	"	1,4477	di Hg
V.	"	0,7604	"	"	0,7098	di AgBr
VI.	"	0,9686	"	"	0,8927	di AgBr
VII.	"	0,4921	"	"	0,4630	di AgBr
VIII.	"	1,9880	distillati con Na <sup>2</sup> S	diedero	gr. 0,1683	di NH <sup>3</sup>
IX.	}	a. gr. 0,8660 di sostanza distillata con idrossido di potassio fornirono gr. 0,0629 di NH <sup>3</sup> .				
		b. il residuo dell'operazione precedente addizionato di Na <sup>2</sup> S e nuovamente distillato fornì gr. 0,0153 di NH <sup>3</sup> . Ammoniaca totale gr. 0,0782.				
X.	}	a. gr. 1,3840 di sostanza, coll' idrossido di potassio fornirono gr. 0,085 di NH <sup>3</sup> .				
		b. il residuo dell'operazione precedente con Na <sup>2</sup> S fornì gr. 0,0272 di NH <sup>3</sup> . Ammoniaca totale gr. 0,1122.				
XI.	}	a. gr. 2,2253 di sostanza, coll' idrossido di potassio fornirono gr. 0,1343 di NH <sup>3</sup> .				
		b. il residuo dell'operazione precedente col Na <sup>2</sup> S fornì gr. 0,0459 di NH <sup>3</sup> . Ammoniaca totale gr. 0,1802.				

(1) Le analisi IV, VII e XI furono eseguite sul composto preparato dalle soluzioni alcoliche di bromuro di mercurio e di ammoniaca.



Cioè per cento :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Hg	51,99	51,12	50,87	51,77	—	—	—	—	—	—	—
Br	—	—	—	—	39,72	39,22	40,04	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—	—	—	6,97	7,44	6,67	6,68

	IXa	Xa	XIa
N ammoniacale	5,98	4,97	5,06
	IXb	Xb	XIb
N mercuriammonico	1,46	1,70	1,62

Per  $\text{Hg}^2\text{NBr}, 3\text{NH}^4\text{Br}$  si calcola :

	Hg	%	50,76
	Br	"	40,61
N ammoniacale	5,33	}	7,11
N mercuriammonico	1,78		
	H	"	1,52
			<hr/> 100,00

## II.

Ho detto sopra che il bromuro di mercuriammonio e le sue combinazioni molecolari col bromuro d'ammonio svolgono ammoniacale al contatto del cloruro, ioduro o bromuro d'ammonio.

Tale fenomeno si manifesta anche per le altre combinazioni mercuriammoniche come il cloruro, il nitrato, il solfato, il carbonato di mercuriammonio, il precipitato bianco fusibile ecc.

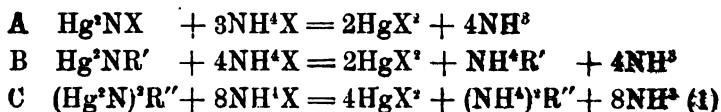
La reazione ha luogo alla temperatura ordinaria ed è, naturalmente, tanto più sensibile quanto più sono concentrate le soluzioni del sale ammoniacale impiegato.

Se l'ammoniacale che si produce tutta si dilegua, o per la lunga esposizione all'aria o per trovarsi la massa in un atmosfera limitata in presenza di un acido, in allora il composto mercuriammonico si decompone totalmente sciogliendosi e nel liquido risultante si trova un sale doppio di mercurio ed ammonio.

Diffatti operando con cloruro di mercuriammonio e sale ammoniaco quando tutta l'ammoniaca prodotta si sia dileguata, si ha un liquido dal quale l'ammoniaca separa il precipitato bianco fusibile,  $\text{Hg}^2\text{NCl}, 3\text{NH}^4\text{Cl}$ , come da una soluzione di cloruro doppio di mercurio e di ammonio.

Quando si operi con bromuro di mercuriammonio e bromure d'ammonio, si ottiene una soluzione dalla quale l'ammoniaca precipita il composto  $\text{Hg}^2\text{NBr}, 3\text{NH}^4\text{Br}$ , precisamente come da uno sciolto di bromuro mercurico nel bromuro d'ammonio.

Lo svolgimento di ammoniaca che in queste reazioni si verifica, proviene dall'influenza del sale ammoniacale sul sale di mercuriammonio secondo le equazioni:



Cioè per ogni radicale ( $\text{Hg}^2\text{N}$ ) si rendono libere quattro molecole di ammoniaca.

Ho verificato questo fatto determinando la proporzione di ammoniaca generata nel trattamento con soluzione satura di bromuro d'ammonio.

Ho impiegato questo sale perchè è molto più solubile del cloruro ed è dotato di una stabilità di gran lunga superiore a quella dell'ioduro il quale alla temperatura ordinaria, nelle condizioni di esperienza che descriverò, perde proporzioni molto significanti di ammoniaca.

È inutile che io aggiunga che la reazione non può essere agevolata dal calore a motivo della facilità colla quale i sali ammoniacali si dissociano.

La soluzione satura di bromuro d'ammonio destinata alle ricerche fu scaldata fino a che manifestò reazione nettamente acida e fu poi sempre conservata sotto una campana in presenza di acido solforico diluitissimo.

Le esperienze furono condotte nel modo seguente:

Il composto mercuriammonico veniva collocato entro capsula di vetro, del diametro di circa dieci centimetri, molto appiattita, coi

(1) X = Cl, Br, o I: R' = NO<sup>3</sup> ecc: R'' = SO<sup>4</sup>, CO<sup>3</sup> ecc.

bordi pochissimo elevati. Questa capsula, disposta sopra un piatto pieno di mercurio, portava al suo centro un treppiede di vetro il quale sosteneva altra capsula più piccola ma di forma eguale, contenente un volume esattamente misurato di acido ossalico normale. Il tutto veniva coperto con una campana di vetro molto bassa, il bordo della quale si immergeva nel mercurio.

Disposto così l'apparecchio, si sollevava leggermente la campana per fare arrivare nella capsula inferiore circa 30 c.c. della soluzione di bromuro d'ammonio, e la si ricollocava poi rapidamente a posto, caricandola di un peso.

In alcuni casi trovai utile di umettare la sostanza in esame con un poco di alcool, per evitare la formazione di masse galleggianti che stentano moltissimo a reagire col liquido.

Per riconoscere il momento in cui la reazione è finita, cioè che tutta l'ammoniaca prodotta è stata assorbita dall'acido ossalico, ho trovato pratico di colorare, prima dell'esperimento, il bromuro d'ammonio con un poco di tintura di tornasole. Quando la reazione è finita il liquido della capsula inferiore che durante lo svolgimento dell'ammoniaca era azzurro, manifesta una tinta nettamente porporina.

Impiegando circa un grammo di composto mercuriammonico la reazione si completa generalmente nello spazio di quarantotto ore.

La proporzione dell'ammoniaca assorbita dall'acido ossalico fu determinata per mezzo della soluzione normale di idrossido di sodio.

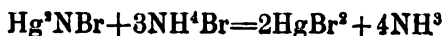
*Esperienze col bromuro di mercuriammonio.*

I.	gr. 1,5750	fornirono	gr. 0,2176	di NH <sup>3</sup> .
II.	" 0,9582	"	" 0,1326	" "
III.	" 1,0228	"	" 0,1411	" "

Cioè da cento parti di composto:

	I	II	III
NH <sup>3</sup>	13,82	13,84	13,80

Queste quantità corrispondono alla reazione:



dalla quale si calcola che cento parti di bromuro di mercuriammonio debbano dare 13,77 di ammoniaca.

*Esperienze col composto  $4Hg^2NBr, 5NH^4Br$ .*

IV. gr. 1,4798	fornirono	gr. 0,1666	di $NH^3$
V. " 0,6446	"	" 0,0748	"
VI. " 0,9764	"	" 0,1105	"

quantità che per cento di composto corrispondono a

	IV	V	VI
$NH^3$	11,26	11,60	11,32

Dall'equazione:



si calcola di ottenere 11,03 di ammoniaca.

*Esperienze col composto  $Hg^2NBr, 3NH^4Br$ .*

VII. gr. 0,9866	fornirono	gr. 0,0833	di $NH^3$
VIII. " 0,8536	"	" 0,0731	"
IX. " 1,4515	"	" 0,1224	"

Cioè per cento:

	VII	VIII	IX
$NH^3$	8,44	8,56	8,43

Calcolato 8,63.

*Esperienze col cloruro di mercuriammonio  $Hg^2NCl, H^2O$  (1)*

Il composto fu preparato facendo reagire l'acido cloridrico diluito sopra la base di Millon (2). Lo dissecai nella stufa ad acqua e lo identificai determinandovi l'azoto.

a. gr. 2,2790 trattati all'ebollizione col monosolfuro di sodio svolsero gr. 0,0697 di  $NH^3$ .

(1) Gmelin op. cit. pag. 884.

(2) Rammelsberg loc. cit.

b. gr. 1,6346 nelle stesse condizioni diedero gr. 0,0527 di  $\text{NH}^3$

calcolato per	trovato	
	a	b
$\text{Hg}^2\text{NCl}, \text{H}^2\text{O}$		
N % 2,93	2,52	2,66

Al trattamento con bromuro d'ammonio, si ebbero i risultati seguenti:

X.	gr. 0,8374	fornirono	gr. 0,1241	di $\text{NH}^3$
XI.	" 0,7446	"	" 0,1105	"
XII.	" 1,1378	"	" 0,1666	"

Cioè per cento :

	X.	XI.	XII.
$\text{NH}^3$	14,82	14,84	14,64

Calcolato 14,55.

*Esperienze coll'azotato di mercuriammonio  $\text{Hg}^2\text{N}, \text{NO}^3$  (1)*

Questo sale preparato colla base di Millon e l'acido nitrico diluito, (2) dimostrò contenere 2,89 % di azoto.

Il calcolo richiede 2,94.

Al trattamento col bromuro d'ammonio ebbi:

XIII.	gr. 1,1352	diedero	gr. 0,1615	di $\text{NH}^3$
XIV.	" 1,3680	"	" 0,1972	"
XV.	" 0,9413	"	" 0,1360	"

Cioè per cento :

	XIII.	XIV.	XV.
$\text{NH}^3$	14,23	14,42	14,45

Calcolato per l'equazione B 14,29.

(1) Gmelin op. cit. pag. 846.

(2) Rammelsberg op. cit.

*Esperienze col solfato di mercuriammonio*  $(\text{Hg}^2\text{N})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1)

Preparato dalla base di Millon con acido solforico diluito, seccato a  $100^\circ$ , conteneva 2,80 % di azoto: calcolato 2,97.

Al trattamento con bromuro d'ammonio:

XVI.	gr. 0,6484	diedero	gr. 0,0926	di $\text{NH}^3$
XVII.	" 0,3605	"	" 0,0510	"
XVIII.	" 0,4401	"	" 0,0646	"

Cioè per cento:

	XVI.	XVII.	XVIII.
$\text{NH}^3$	14,29'	14,15	14,68

Per l'equazione C si calcola di ottenere 14,17.

*Esperienze col precipitato bianco fusibile*  $\text{Hg}^1\text{NCl}_3 \cdot 3\text{NH}^4\text{Cl}$ 

Questo composto fu preparato col metodo di Mitscherlich (2). Esso era ben cristallizzato e conteneva 9,87 % di azoto: il calcolo richiede 9,18.

Trattato con bromuro d'ammonio si comportò nel modo seguente:

XIX.	gr. 1,1451	diedero	gr. 0,1275	di $\text{NH}^3$
XX.	" 0,7240	"	" 0,0816	"
XXI.	" 1,6874	"	" 0,1904	"

Cioè per cento:

	XIX.	XX.	XXI.
$\text{NH}^3$	11,13	11,27	11,28

Per l'equazione A si calcola 11,14.

*Esperienze con carbonato di mercuriammonio*  $(\text{Hg}^2\text{N})\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3).

Questo sale fu preparato, secondo le indicazioni di Rammelsberg cioè trattando all'ebollizione la base di Millon con uno sciolto di carbonato di sodio. Conteneva 2,84 % di azoto: il calcolo richiede 3,03. Esso reagisce vivamente colla soluzione satura

(1) Gmelin op. cit. pag. 824.

(2) Gmelin pag. 839.

(3) ibid id 818.

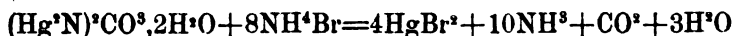
di bromuro d'ammonio producendo una forte elevazione di temperatura.

XXII.	gr. 1,3237	diedero	gr. 0,2482	di NH <sup>3</sup>
XXIII.	" 1,0443	"	" 0,1930	"
XXIV.	" 1,0900	"	" 0,1998	"

Cioè per cento :

	XXII.	XXIII.	XXIV.
NH <sup>3</sup>	18,75	18,48	18,33

Secondo l'equazione C si dovrebbe avere 14,72 % di ammoniaca. Ma se si tiene conto del fatto che il sale d'ammonio (NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup>R'' che si genera è il carbonato, che questo composto è volatizzabile e che quindi va anche esso a reagire coll'acido ossalico, si rileverà che questa reazione si deve calcolare nel modo seguente :



Per questa equazione diffatti la quantità teorica di ammoniaca prodotta da cento parti di carbonato di mercuriammonio è 18,40 proporzione che sufficientemente corrisponde a quelle trovate nelle citate esperienze.

Ho seguito con qualche interesse queste ricerche e mi riserbo di farne altre perchè mi pare che la reazione trovata possa utilmente servire a determinare il mercuriammonio nelle sue combinazioni saline.

È vero che i sali di mercuriammonio non sono generalmente attaccati dall'idrossido di potassio o di sodio ed è puranco vero che le combinazioni molecolari di questi sali coi sali d'ammonio lasciano nelle stesse condizioni il sale mercuriammonico inalterato, intanto che il sale ammoniacale si decompone con isvolgimento di ammoniaca. Diffatti ho potuto stabilire la costituzione dei composti descritti nella prima parte di questo lavoro, determinando appunto l'azoto ammoniacale per mezzo della potassa caustica, e quello mercuriammonico per mezzo del monosolfuro di sodio.

Ma vi hanno molte combinazioni le quali per opera degli alcali fissi generano dei sali di mercuriammonio pur non contenendo questo radicale.

Tali sono  $\text{HgCl}^2, \text{NH}^4\text{Cl}$  —  $\text{HgCl}^2, 2\text{NH}^4\text{Cl}$  —  $\text{HgI}^2, 2\text{NH}^4\text{I}$  —  $\text{HgBr}^2, 2\text{NH}^4\text{Br}$ , che danno rispettivamente il cloruro, il ioduro, il bromuro di mercuriammonio.

Può quindi accadere che in alcuni casi non si riesca a stabilire se detto radicale preesisteva o meno.

Lo svolgimento di ammoniaca al contatto del bromuro d'ammonio può essere un utile indizio; e la determinazione quantitativa di quell'ammoniaca può servire a stabilire in modo molto soddisfacente la proporzione dell'azoto mercuriammonico, se si calcoli che dell'azoto in forma di ammoniaca svoltosi un quarto proviene dal composto mercuriammonico e il resto dal bromuro ammonico analizzatore (1).

Nella seguente tabella riporto i calcoli fatti in questo senso sopra le diverse reazioni precedentemente esposte: non vi sono compresi quelli per il carbonato di mercuriammonio perchè come ho dimostrato esso si comporta in modo speciale:

#### Azoto mercuriammonico

calcolato per	trovato		
	I.	II.	III.
$\text{Hg}^2\text{NBr}$	2,83 % 2,84	2,85	2,84
$4\text{Hg}^2\text{NBr}, 5\text{NH}^4\text{Br}$	IV. 2,49	V. 2,39	VI. 2,33
	VII. 1,78	VIII. 1,76	IX. 1,74
$\text{Hg}^2\text{NBr}, 3\text{NH}^4\text{Br}$	X. 2,99	XI. 3,06	XII. 3,01
	XIII. 2,94	XIV. 2,97	XV. 2,97
$\text{Hg}^2\text{N}, \text{NO}^3$	XVI. 2,93	XVII. 2,91	XVIII. 3,02
	XIX. 2,93	XX. 2,91	XXI. 3,02
$(\text{Hg}^2\text{N})^2\text{SO}^4, 2\text{H}^2\text{O}$	2,93 % 2,94	2,91	3,02
$\text{Hg}^2\text{NCl}, 3\text{NH}^4\text{Cl}$	2,30 % 2,29	2,32	2,32

(1) Questo per i sali neutri di mercuriammonio.



Ho in corso delle indagini sul cosiddetto *joduro di mercuriodiammonio* descritto da Rose Weyl e Nessler e rappresentato dalla formula  $2\text{NH}_4\text{HgI}$  (1).

Esso sarebbe a mio avviso il composto corrispondente al precipitato bianco fusibile; cioè  $\text{Hg}^2\text{NI}_2\text{NH}_4\text{I}$ .

Spero di poter presto riferire in proposito.

Intanto ringrazio il mio assistente signor G. Cavezzali per l'opera intelligente prestatami in queste prime esperienze.

Laboratorio chimico-farmaceutico della R. Università di Parma.

Giugno 1889.

---

**Sulle solfine e sulla diversità delle valenze dello zolfo**  
(Risposta ai signori H. Klinger e A. Maassen).

**Nota di R. NASINI e A. SCALA.**

---

L'anno scorso noi pubblicammo una nota (2) in cui riferimmo i risultati delle nostre esperienze a proposito della isomeria, intravista ma non dimostrata dal Krüger (3) dei cloroplatinati della dietilmetilolfina e della etilmetilolfina. Noi mostrammo che, seguendo il metodo di preparazione già descritto dal Krüger, il cloroplatinato che si ottiene partendo dal solfuro di etile e joduro di metile è diverso da quello che si ottiene partendo dal solfuro di metile e joduro di etile: il primo è monometrico, il secondo è monoclino come già aveva affermato il Krüger, senza però appoggiarsi a nessuna misura cristallografica: noi però riportammo le esatte misure cristallografiche e le ricerche ottiche eseguite dal Prof. G. La Valle che mettono fuori di dubbio questa isomeria.

Pubblicammo i risultati delle nostre ricerche, per quanto incompleti, giacchè, appunto mentre stavamo lavorando, comparve una

(1) Gmelin op. cit. pag. 831.

(2) Gazz. chim. Italiana. T. 18, pag. 62, Anno 1888.

(3) Journ. f. prakt. Chemie. [2], XIV pag. 193. Anno 1876.

memoria dei signori Klinger ed A. Maassen (1) in cui essi affermavano: 1. che avendo ripetute le esperienze del Krüger non avevano potuto ottenere che un solo cloroplatinato: quello monoclinico; 2. che il cloroplatinato monometrico del Krüger non era altro che il cloroplatinato monoclinico impuro che ad un occhio poco esercitato poteva sembrare monometrico; 3. che col processo del Krüger non si ottenevano in generale che prodotti impuri, mescolanze dei derivati delle diverse solfine che possano formarsi nelle reazioni. Pubblicando allora i nostri studi ci parve che il fatto da noi osservato cioè che si ottiene sempre il cloroplatinato monometrico partendo dal solfuro di etile, quello monoclinico partendo dal solfuro di metiletile, malgrado che si variino dentro certi limiti le condizioni della preparazione e della cristallizzazione, lo studio delle proprietà ottiche e le esatte misure cristallografiche fossero argomenti tali da non lasciare dubbio sulla vera esistenza dei due isomeri e da escludere anche affatto la supposizione che il composto monometrico non fosse che una mescolanza.

Ora però i signori Klinger e Maassen (2) hanno pubblicato una seconda memoria in cui, senza portare nessuno argomento concludente, vorrebbero far credere che il composto monometrico da noi studiato deve essere una mescolanza di cloroplatinato delle diverse solfine. Veramente ci sembra che—trattandosi di voler dimostrare che il composto monometrico preparato e analizzato da noi e studiato cristallograficamente dal Prof. La Valle, non è che una mescolanza—ciò che dovevano fare i signori Klinger e Maassen era di ripetere esattamente le nostre esperienze, ottenere il composto in questione, che si ha con tutta facilità, e, ottenutolo, mostrare sperimentalmente che non era una sostanza unica. Che il composto da noi studiato fosse solo apparentemente monometrico è cosa, speriamo, che i signori Klinger e Maassen non penseranno più dopo aver visto le misure cristallografiche e aver saputo quali erano le sue proprietà ottiche. Il supporre poi delle mescolanze, diremo così, misteriose di cloroplatinati delle diverse solfine è pure un'ipotesi che non ha nessuna base.

Il composto monometrico fu ripetutamente analizzato e dette all'analisi ottimi risultati: d'altra parte si noti che nelle diverse reazioni non possono formarsi che i cloroplatinati della trietil, die-

(1) Liebig's Annalen T. 243, pag. 193. Anno 1888.

(2) Liebig's Annalen T. 252, pag. 241.

tilmetil, dimetiletil e trimetilsolfina; quindi la mescolanza non potrebbe esser formata che da due molecole di cloroplatinati di trietilsolfina e una molecola di cloroplatinato di trimetilsolfina, oppure da una molecola di cloroplatinato di trietilsolfina, e una molecola di cloroplatinato di dimetiletilsolfina; ad ogni modo il cloroplatinato di trietilsolfina ci deve entrare e ci deve entrare in proporzioni rilevanti e questo composto, come è noto, è monoclinò (1). Ora, che tali mescolanze possano esistere, è possibile; che si formino sempre in proporzioni definite, variando i modi di cristallizzazione, è poco probabile: che ad un occhio poco esercitato, tali mescolanze di cristalli possano, sembrare cristalli unici è pure possibile, ma che un cristallografo dopo avere fatto esatte misure possa ingannarsi e possa non avvedersi della doppia rifrazione, riteniamo che sia cosa del tutto impossibile. E tanto è vero questo che, malgrado tutti i loro sforzi, i signori Klinger e Maassen non sono riusciti ad altro che ad ottenere dei cristalli che a loro sembravano unici, ma che un cristallografo, il sig. Jennsen (2), riconobbe subito essere mescolanze di cristalli monoclini di cloroplatinato di trimetilsolfina e di cristalli monometrici di cloroplatinato di trietilsolfina o di dimetiletilsolfina impuro. In conclusione noi crediamo che nessun chimico e nessun cristallografo potrà dubitare dell'esistenza dei due cloroplatinati isomeri, se non quando i signori Klinger e Maassen avranno mostrato, basandosi sopra dei fatti e non sopra delle ipotesi poco fondate, o che il composto monometrico non è che apparentemente monometrico o che è una mescolanza di composti e di quali composti monometrici.

### Azione del cloruro di cromile sul cimene.

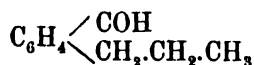
#### Nota preliminare di G. ERRERA.

Allorquando si decompone con acqua il prodotto risultante dalla addizione del cloruro di cromile al cimene, si può prevedere come possibile la genesi di parecchie sostanze a funzione aldeidica, o chetonica.

(1) F. Dehn. *Liebig's Annalen*. Supp. T. IV, pag. 91. Anno 1886.

(2) Klinger e Maassen. *Loco citato*, pag. 249.

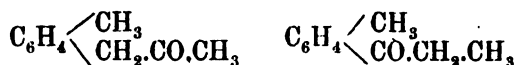
Ammettendo che il propile non subisca mutamento alcuno, possono risultare l'aldeide paratolilbenzoica :



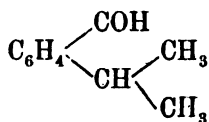
la paratolil- $\beta$ -propionica (parametilidrocinnamica) :



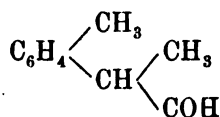
o i due chetoni :



Se invece il propile si trasforma in isopropile possono risultare l'aldeide cuminica :



ovvero l'aldeide paratolil- $\alpha$  propionica (parametilidratropica) :



In relazione forse alla molteplicità dei risultati possibili, i dati forniti dagli autori che si occuparono di questo argomento sono tra loro assai discordi.

Primo tra tutti Étard in una memoria comparsa nel 1881 (1) i cui risultati sono confermati in un'altra pubblicata nel 1883 (2), annuncia d'aver ottenuto, partendo da un cimene preparato per azione del bromo sulla terebentina francese levogira, due aldeidi l'una solida fusibile a 80° e bollente versì i 220°, che chiama isocuminica, l'altra liquida bollente a 219-220° e che chiama terecuminica.

Ambidue si cambiano col bisolfito, la prima dà per ossidazione

(1) Ann. de Chimie et de Phys. [5] 22, 256.

(2) Comptes Rendus XC VII, 910.

all'aria un acido isocuminico fondente a 51°, la seconda nelle stesse condizioni, ma assai più lentamente, un acido terecuminico fondente a 128-129°. L'autore emette l'ipotesi, senza però soffermarvisi, che questi due acidi possano essere il parametilidrocinnamico e il parametilidratopico. Nelle due memorie sopracitate non si fa cenno dell'aldeide cuminica che l'autore in una memoria precedente (1) avea scritto d'aver ottenuta, pare quindi egli stesso si sia accorto della insussistenza del fatto. Le esperienze di Étard hanno però un valore relativo poichè forse il cimene sul quale ha operato non era una sostanza unica.

Paternò e Scichilone nel 1881 (2), trattando il cimene dalla canfora con cloruro di cromile, ottennero, mediante la combinazione col bisolfito, un liquido bollente da 208-211° che caratterizzarono per un chetone, poichè dava per ossidazione acido paratoluico e poichè esposto all'aria, anche dopo molto tempo, non si alterava.

Finalmente Richter e Schüchner nel 1888 (3) operando anche essi sul cimene della canfora, accanto a piccole quantità d'un liquido incapace di combinarsi col bisolfito e non studiato, ottennero un composto bollente a 222-223° che si combina col bisolfito e che caratterizzarono per aldeide parametilidrocinnamica in base alla seguenti proprietà: di combinarsi coi bisolfiti, colla fenilidrazina e coll'acetone, di ridurre la soluzione ammoniacale di nitrato d'argento con formazione d'uno specchio metallico, di ricondurre al violetto una soluzione di fucsina decolorata dall'anidride solforosa, di lasciar depositare, dopo parecchi mesi di esposizione all'aria dei cristalli, che gli autori non analizzano ma che ritengono sieno l'acido parametilidrocinnamico. Notisi però che, sottoposta all'azione degli ossidanti, quest'aldeide non diede a Richter e Schüchner l'acido corrispondente, bensì il toluico quando fu adoperato l'acido nitrico, il tereftalico quando fu adoperato il permanganato potassico.

Dinanzi a tale molteplicità di risultati e di opinioni ho creduto di riprendere questo studio, sperando altresì di poter gettare un

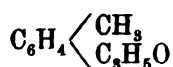
(1) Comptes Rendus XC, 534 (1880).

(2) Gazzetta Chimica XI, 55.

(3) Berichte der deutschen chem. Gesell. XVII, 1931.

po' di luce sovra alcuni punti rimasti alquanto oscuri di un mio precedente lavoro intorno alla azione del cloro sul cimene (1). Non essendo però ancora riuscito a conclusioni certe, per quanto riguarda la costituzione dei composti da me ottenuti, mi limito per ora ad accennare brevemente ai risultati sperimentali lasciando la loro interpretazione ad una memoria più completa, che mi riservo di pubblicare allorchè abbia potuto approfondire maggiormente la questione.

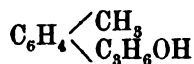
Mi basti quindi far noto che, decomponendo con acqua il prodotto di addizione del cloruro di cromile col cimene, ho ottenuto (ed ambedue in quantità considerevole), due isomeri corrispondenti alla formula :



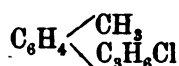
l'uno dei quali si combina col bisolfito, l'altro no. Il primo di essi è il corpo studiato da Richter e Schüchner e descritto sotto il nome di aldeide parametilidrocimamica; il secondo, bollente da 222-226°, coincide probabilmente con quest'altra sostanza ottenuta dagli stessi R. e S. ma non studiata perchè in quantità troppo esigua.

Per la sostanza combinabile col bisolfito posso confermare le proprietà che le attribuirono R. e S.; soltanto anche dopo averla lasciata per parecchi mesi esposta liberamente all'aria non ho potuto notare la formazione di cristalli. E siccome è questa la sola reazione che caratterizzi il composto come un'aldeide, mentre tutte le altre sono comuni anche ai chetoni, ho giudicato necessarie ulteriori ricerche per stabilirne la vera natura.

Ho incominciato perciò lo studio di alcuni derivati ed ho finora ottenuto per azione dell'idrogeno nascente un alcool della formula :

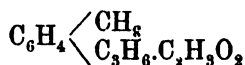


bollente da 237-239°; da questo trattato, con acido cloridrico, il cloruro corrispondente :

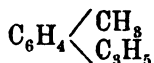


(1) Gazzetta Chimica XIV, 277.

che bolle da 225-230°, il quale riscaldato con acido acetico ed acetato d'argento dà l'acetato :

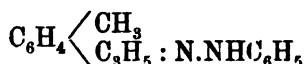


bollente da 240-245°; riscaldato con potassa alcoolica si trasforma nell'idrocarburo non saturo

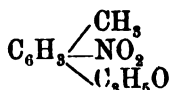


che bolle a 198-200°, ed è identico, od isomero, all' $\alpha$ -paratolil-propilene da me descritto in una precedente memoria (1).

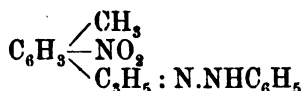
Del liquido che non si combina col bisolfito ho preparato il composto colla fenilidrazina :



poco stabile che fonde a 75°; un nitroderivato :



che fonde verso i 60°, e di quest'ultimo il composto fenilidrazinico :



fondente a 127-128°.

Della costituzione di questi composti, delle loro proprietà, del modo di ottenerli, e di altri derivati che mi propongo di preparare, dirò tra breve in una memoria più ampia.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Luglio 1889.

(1) Gazzetta Chimica XIX 277, 504.

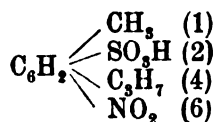
## Acidi nitrocimensolfonici;

di G. ERRERA.

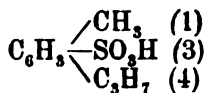
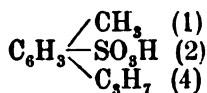
La preparazione dei derivati mononitrici del cimene presenta serie difficoltà. I risultati ottenuti da Landolph (1) e da Fittica (2) vennero in seguito dimostrati erronei da Widman e Bladin (3) e da Holleman (4) e soltanto nel 1877 comparve nel giornale della Società Chimica Russa una memoria di Schumow (5) il quale asserisce d'aver potuto realmente preparare un mononitrocimene, nitrando l'idrocarburo in soluzione acetica fortemente raffreddata.

Dal canto mio ho tentato di giungere ad uno dei desiderati mononitrocimeni passando per gli acidi nitrocimensolfonici tuttora sconosciuti, e, benchè il tentativo non abbia avuto esito felice, giudico non inutile descrivere alcuni dei nuovi composti da me preparati.

*Acido (a) nitro- $\alpha$ -cimensolforico:*



È noto che disciogliendo, alla temperatura di 90-100°, il cimene nell'acido solforico concentrato del commercio risultano i due solfoacidi



e il primo ( $\alpha$ ) in quantità molto maggiore del secondo ( $\beta$ ). Avendo notato che la nitrazione procedo ugualmente bene, almeno per ciò

(1) Berichte der deutschen chem. Gesell. VI, 937.

(2) Ann. der Chem. und. Pharm. CLXXII, 314.

(3) Berichte der deutschen chem. Gesell. XIX, 583.

(4) Rec. Trav. chim. Pays-Bas VI, 60.

(5) Berichte der deutschen chem. Gesell. Ref. 1887, 218.



che riguarda i prodotti principali, tanto operando sul solfoacido  $\alpha$  cristallizzato, quanto sul miscuglio greggio dei due, ho creduto bene di evitare, come superflua, la separazione dei due derivati solfonici e di allontanare, dopo avvenuta la nitrizzazione, i derivati dell'acido  $\beta$  che si trovano in quantità assai minore di quelli dell'acido  $\alpha$ . Ho quindi operato nel seguente modo:

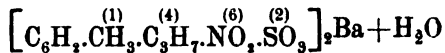
A 100 grammi di cimene dalla canfora aggiunsi tre volumi d'acido solforico concentrato ordinario e riscaldai dolcemente a bagno maria fino a soluzione completa. Il liquido lasciato raffreddare pel riposo si separò in due strati, l'inferiore costituito quasi esclusivamente da una soluzione acquosa concentrata di acido solforico, il superiore dai due solfoacidi del cimene mescolati anch'essi ad acido solforico. Allontanato, mediante imbuto a robinetto, lo strato inferiore e gettatolo, al superiore aggiunsi poco a poco, raffreddando continuamente con acqua, 58 grammi d'acido nitrico di densità 1,51 (quantità calcolata ad ottenere un derivato monosostituito) sciolti nell'egual volume d'acido solforico, pure concentrato.

Introdotta tutta l'acido nitrico, riscaldai leggermente a bagno maria per completare la nitrizzazione, allungai quindi il liquido con parecchi litri d'acqua, ottenendo così una soluzione perfettamente limpida di color rosso, e saturai completamente gli acidi con carbonato di bario (Witherite). Svaporando il liquido si depositarono dapprima piccoli mammelloni gialli che separai per filtrazione, dal filtrato ridotto a minor volume si depositarono nuovi mammelloni analoghi ai primi, e ripetei l'operazione fino a che le ultime acque madri si rappresentarono per raffreddamento in una massa cristallina, semisolida, della consistenza del sapone.

Cristallizzai più volte i mammelloni dell'acqua bollente; la solubilità del sale va rapidamente diminuendo man mano che lo si purifica, mentre i cristalli si fanno sempre più sviluppati. Il sale puro è poco solubile nell'acqua fredda e si presenta sotto forma di mammelloni a struttura raggiata costituiti da aghi, o da lamelle sottili; il colore è talvolta giallo paglierino, talvolta tendente al rosso, ma la differenza ad altro non pare dovuta che al modo di sviluppo e di aggregazione dei cristalli; infatti una stessa lamina vista nel senso della minor grossezza, appare gialla, appare invece rossa quando la si osservi nel senso della grossezza maggiore. Ad ogni modo mammelloni gialli, o rossastri, cristallizzati di nuovo, danno in-

differentemente aggruppamenti dell'uno o dell'altro colore, e tutto il comportamento chimico sta ad indicare trattarsi d'una sostanza unica.

L'analisi diede risultati che concordano con quelli richiesti da un mononitrocimensolfonato di bario cristallizzato con una molecola d'acqua :



I. gr. 1,2879 di sale riscaldato da 170-180° in una corrente secca perdettero gr. 0,0300 d'acqua.

II. gr. 0,9659 di sale perdettero gr. 0,0240 d'acqua.

III. „ 3,0654 di sale perdettero gr. 0,0704 d'acqua.

IV. „ 0,6162 di sale riscaldato in crogiuolo di platino perdettero „ 0,0139 d'acqua e quindi per aggiunta d'acido solforico diedero „ 0,2100 di solfato di bario.

V. „ 0,3463 di sale diedero gr. 0,1208 di solfato di bario.

VI. „ 0,3933 di sale diedero gr. 0,1365 di solfato di bario.

E su cento parti :

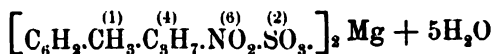
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
H <sub>2</sub> O.	2,33	2,48	2,30	2,26	—	—
Ba	—	—	—	20,04	20,51	20,40

La formola  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_{10}\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$  richiede

H <sub>2</sub> O	2,68 %
Ba	20,41 %

Il sale anidro lasciato all'aria riassorbe completamente l'acqua perduta.

Preparai il sale magnesio corrispondente, aggiungendo ad una soluzione calda del sale di bario, del solfato di magnesio fino a precipitazione completa del bario, e svaporando quindi il liquido filtrato fino a cristallizzazione. Il sale di magnesio si separa sotto forma di mammelloni biancastri a struttura cristallina, ed è molto più solubile nell'acqua del corrispondente sale di bario. Cristallizza con 5 molecole d'acqua ed ha la formola :



come risulta dalle analisi seguenti :

I. gr. 0, 4626 di sale perdettero da 160-170° gr. 0,0648 d'acqua.

II. gr. 0,5656 di sale perdettero 0,0810 d'acqua e diedero per successivo trattamento con acido solforico gr. 0,1024 di solfato di magnesia e su cento parti:

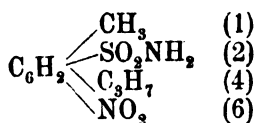
	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{20}H_{24}N_2S_2O_{10}Mg+5H_2O$
H <sub>2</sub> O	14,01	14,32	14,28
Mg	—	3,56	3,81

Tanto il sale di bario, che quello di magnesio, quando sono asciutti non si alterano sotto l'influenza della luce, le loro soluzioni invece si colorano in rosso.

Decomponendo la soluzione del sale di bario con la quantità d'acido solforico esattamente necessaria a precipitare tutto il metallo e svaporando il liquido, dapprima a fuoco diretto, poi a bagno maria, rimane l'acido mononitrocimensolfonico sotto forma d'un liquido denso bruno che lasciato poi qualche tempo nel vuoto sull'acido solforico si rapprese in una massa cristallina. È assai deliquescente poichè, appena lasciato all'aria, ne assorbe l'umidità riassumendo ben presto lo stato liquido.

Tanto l'acido libero, quanto i suoi sali riscaldati verso i 200° deflagrano, rimane una massa di carbone leggiera, spugnosa, assai voluminosa; tale decomposizione ha luogo anche in presenza d'acqua. È appunto per questo che i tentativi fatti per eliminare dall'acido suddetto il residuo solforico e arrivare così al corrispondente mononitrocimene, andarono tutti a vuoto. Se si opera in tubo chiuso in presenza d'acido cloridrico fumante, riscaldando a temperature inferiori ai 180° non avviene alcuna reazione, innalzando di più la temperatura la sostanza si decompone completamente, si trova il tubo pieno d'una massa carboniosa, senza che si sia formata traccia apprezzabile di nitrocimene. Nè il metodo proposto da Kelbe, quello cioè di far passare una corrente di vapore soprariscaldato sull'acido contenuto in una storta immersa in un bagno d'olio caldo, diede migliori risultati; a temperature relativamente basse non avviene reazione alcuna, a temperatura più alta il composto si carbonizza.

*Amide dell'acido nitro- $\alpha$ -cimensolfonico:*



Per ottenere l'amide mescolai il sale di bario, deacquificato mediante riscaldamento a 170° e finalmente polverizzato, con egual peso di pentacloruro di fosforo e riscaldai leggermente a bagno maria; avvenne tosto la reazione e risultò una massa semiliquida che versai in acqua per decomporre l'ossicloruro di fosforo e disciogliere il cloruro di bario.

Il cloruro del radicale, il quale si separa sotto forma d'un liquido pesante, oleoso, molto denso, reagisce a temperatura ordinaria sopra una soluzione acquosa satura di ammoniaca e la combinazione è accompagnata da forte sviluppo di calore. Parte del cloruro si discioglie e per raffreddamento il liquido si riempie d'una massa di cristalli giallognoli, mentre anche la parte indisciolta cristallizza, ma rimane colorita in bruno da sostanze resinose.

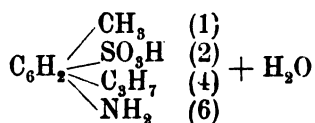
L'amide separata alla pompa dalle acque madri e cristallizzata dall'alcool diluito, od anche dall'acqua, si presenta sotto forma di pagliette incolore, o leggermente colorate in giallo, di splendore argentino; è solubilissima nell'alcool, quasi insolubile nell'acqua fredda, si scioglie invece abbastanza facilmente nella calda, la si può quindi cristallizzare da questo solvente. Fonde da 138-139°; diede all'analisi i seguenti risultati:

I. Da gr. 0,4460 di sostanza risultarono cmc. 41,5 di azoto alla temperatura di 13° ed alla pressione ridotta a 0° di 733<sup>mm</sup>,9.

II. Da gr. 0,3026 di sostanza risultarono cmc. 28,5 di azoto alla temperatura di 13° ed alla pressione ridotta a 0° di 742<sup>mm</sup>, 2 e su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_4$
N	10,67	10,92	10,85

*Acido (a) amido- $\alpha$ -cimensolfonico:*



L'acido nitrocimensolfonico si può facilmente ridurre mediante il

solfuro ammonico. Perchè, decomposto il sale di bario con acido solforico diluito in leggiero eccesso, sopraturai con ammoniaca concentrata il liquido liberato per filtrazione del solfato di bario, e vi feci passare una corrente di idrogeno solforato. Lasciai in riposo per alcune ore, feoi bolliire per decomporre il solfuro ammonico, separai per filtrazione lo zolfo formatosi e, dal liquido contenente l'amidocimensolfonato ammonico precipitai l'acido sovraturando con acido cloridrico. Da principio il liquido rimase limpido, ma dopo pochi istanti si rappsese in una poltiglia di cristalli che spremetti alla pompa, lavai con acqua fredda, nella quale sono pochissime solubili, e finalmente cristallizzai dell'acqua bollente aggiungendo un po' di carbone animale per scolorarli.

L'acido amidocimensolfonico cristallizza con una molecola d'acqua in prismi duri, fragili, splendenti, di color giallo chiaro un po' tendente al bruno; se il liquido si raffredda rapidamente, si separa invece in laminette, o sotto forma di polvere cristallina bianca. Non fonde ma, riscaldato sopra una lamina di platino, si decompone carbonizzandosi. Diede all'analisi i risultati seguenti:

I. gr. 2,7279 dell'acido riscaldato per alcune ore a 170° in una corrente d'aria secca perdettero gr. 0,2036 d'acqua. E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{15}NSO_3 + H_2O$
H <sub>2</sub> O	7,46	7,29

II. Da gr. 0,3424 di sostanza risultarono gr. 0,2164 d'acqua e gr. 0,6160 di anidride carbonica.

III. gr. 0,4836 di sostanza fornirono cmc. 23 di azoto alla temperatura di 13° ed alla pressione ridotta a 0° di 747,<sup>mm</sup> 7.

IV. gr. 0,4736 di sostanza fornirono cmc. 23 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione ridotta a 0° di 729,<sup>mm</sup> 4.

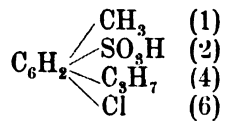
E su cento parti:

	trovato			calcolato per
	II.	III.	IV.	$C_{10}H_{15}NSO_3 + H_2O$
C	49,06	—	—	48,58
H	7,02	—	—	6,88
N	—	5,53	5,47	5,67

I sali alcalini ed alcalinoterrosi dell'acido amidocimensolfonico, sono tutti solubilissimi nell'acqua, ho tentato invano di far cristallizzare quelli di sodio, di potassio, di bario, di magnesio.

Per arrivare a conoscere la costituzione dell'acido amidocimensolfonico e per conseguenza anche quella del nitrocimensolfonico dal quale deriva, pensai di sostituire nel primo il residuo dell'ammoniaca col cloro, eliminare quindi il gruppo solforico, e stabilire quale dei due clorocimeni isomeri si fosse formato. Seguendo questo giunsi effettivamente allo scopo desiderato, come appare da quanto segue.

*Acido (a) cloro  $\alpha$ -cimensolfonico*



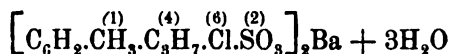
Nell'acido amidocimensolfonico si può abbastanza facilmente sostituire il residuo dell'ammoniaca con un atomo di cloro, o di bromo, mediante la reazione di Sandmeyer

In luogo di preparare il cloruro ramoso secondo le indicazioni di Sandmeyer, facendo cioè bollire con acido cloridrico e rame un miscuglio di cloruro di sodio e di solfato di rame, e invece di adoperare la quantità calcolata di nitrito potassico, preferii, ad evitare la presenza di sali metallici difficilmente allontanabili, di far uso di cloruro ramoso puro e di anidride nitrosa.

Feci perciò bollire con acido cloridrico concentrato e tornitura di rame, 3 grammi di cloruro ramico fino a completo scoloramento del liquido, versai la soluzione in 100 grammi d'acqua sufficientemente acidulata con acido cloridrico, affinché non avesse luogo la precipitazione del sale ramoso, e aggiunsi quindi 5 grammi dell'amidoacido ben polverizzato. Nel liquido così preparato, e mantenuto sempre a temperatura vicina a quella di ebollizione, feci passare una corrente moderata di anidride nitrosa, finchè tutto l'amidoacido sospeso si fosse completamente disciolto. Dopo lasciato raffreddare ed essermi assicurato che non si separava più amidoacido indecomposto, (in caso contrario bisogna riscaldare e far di nuovo passare l'anidride nitrosa), allungai con molta acqua, precipitai il rame con idrogeno solforato e svaporai completa-

mente il liquido, dapprima a fuoco diretto, poi a bagno maria. Al residuo aggiungi nuovamente un po' d'acqua, svaporai, e ripetei due o tre volte l'aggiunta d'acqua e la successiva evaporazione, fino ad esser sicuro che l'acido cloridrico fosse completamente scacciato.

Sciolsi il residuo sciropposo, colorato intensamente in rosso bruno, nell'acqua di barite, precipitai l'eccesso di bario con una corrente di anidride carbonica e svaporai il liquido fino a cristallizzazione. Ottenni così il sale baritico di un acido clorocimensolfonico in lamine sottilissime incolori che diedero all'analisi i numeri richiesti dalla formula:



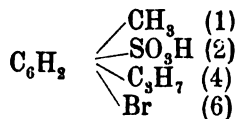
. Infatti:

I. gr. 0,4200 dal sale riscaldati in crogiuolo a 150° perdettero .gr. 0,0325 d'acqua e quindi vennero dall'acido solforico trasformati in gr. 0,1432 di solfato di bario.

II. gr. 0,1580 dal sale fornirono gr. 0,0649 di cloruro d'argento e su cento parti:

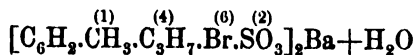
	trovato	calcolato per $C_{20}H_{24}Cl_2S_2O_6Ba + 3H_2O$
H <sub>2</sub> O	7,74	7,87
Ba	20,04	19,97
Cl	10,16	10,35

*Acido (a) bromo -α- cimensolfonico:*



L'acido bromocimensolfonico si può ottenere come l'acido clorurato corrispondente, sostituendo al cloruro ramoso il bromuro e all'acido cloridrico il bromidrico; l'operazione procede in modo identico.

Il sale di bario ha la stessa apparenza di quello dell'acido clorocimensolfonico e diede all'analisi risultati che conducono alla formula:



Infatti :

I. gr. 0,4130 di sale riscaldato a 150° perdettero gr. 0,0103 d'acqua e diedero quindi gr. 0,1278 di solfato di bario.

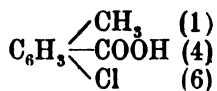
II. gr. 0,2080 di sale fornirono gr. 0,1079 di bromuro d'argento.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{21}Br_2S_2O_6Ba + H_2O$
H <sub>2</sub> O	2,49	2,43
Ba	18,19	18,54
Br	22,07	21,65

Per eliminare il gruppo solforico dall'acido clorocimensolfonico lo riscaldai, in tubo chiuso verso i 180°, con acido cloridrico fumante. La reazione avvenne, e distillando il prodotto in una corrente di vapor d'acqua ottenni alcune gocce d'un liquido pesante, di odore gradevole, insolubile nell'acqua, avente insomma tutti i caratteri di uno dei due clorocimeni isomeri.

Per riconoscere quale fosse dei due, lo ossidai facendolo bollire a ricadere per tre, o quattro, ore con acido nitrico della densità 1,29. L'ossidazione fu rapida e ottenni *un solo* acido, cristallizzato in aghetti bianchi, che, al punto di fusione 196-197° e all'analisi, riconobbi, per acido metacloroparatoluico:



Una determinazione di cloro mi diede infatti i seguenti risultati:

Da gr. 0,1181 dell'acido si ottennero gr. 0,0988 di cloruro d'argento.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_7O_2Cl$
Cl	20,69	20,82

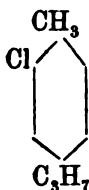
Fileti e Crosa (1) hanno dimostrato che dei due clorocimeni

(1) Gazz. chim. XVI, 287 — XVIII, 298.

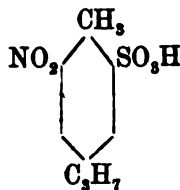
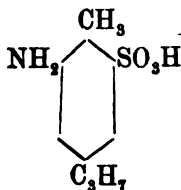
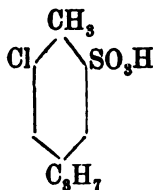


isomeri, quello proveniente dal timolo dà per ossidazione con acido nitrico (densità 1,29) un miscuglio di acido metaclorocuminico p. p. 122-123°, ortocloroparatoluico p. p. 149-150°, cloroteraftalico p. p. 300°, mentre quello proveniente dal cimene per clorurazione diretta dà nelle stesse condizioni *esclusivamente* acido metacloroparatoluico p. p. 194-195°; di più in questo secondo caso la ossidazione procede con rapidità assai maggiore.

Non resta quindi alcun dubbio sulla identità del clorocimene da me ottenuto con quello dal cimene, che ha la struttura:

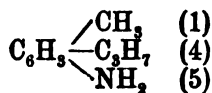


E siccome nella reazione di Sandmeyer il cloro va a prendere il posto del gruppo  $\text{NH}_2$ , e d'altra parte l'acido- $\alpha$ -cimensolfonico dal quale si partì contiene il gruppo solforico in posizione orto rispetto al metile, ne viene che agli acidi clorocimensolfonico, amidocimensolfonico e nitrocimensolfonico da me preparati, competono rispettivamente le formule di struttura:



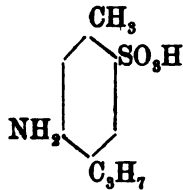
Sono quindi tetraderivati asimmetrici della benzina donde la lettera (a) preposta al loro nome.

L'acido amidocimensolfonico da me ottenuto è adunque isomero, ma non identico, col cimidinsolfonico di Widman (1) preparato trattando la cimidina:



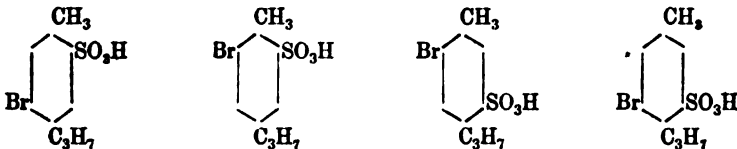
(1) Berichte der deutschen chem. Gesell. XIX, 246.

con acido solforico fumante, e che l'autore dimostra aver la formula di struttura:



I due acidi, benchè, come risulta dalla memoria del Widmann, abbiano alcuni caratteri analoghi, pare differiscano per la tenacità colla quale tengono legata l'acqua: poichè mentre il mio riscaldato da 120-130° perde la molecola d'acqua di cristallizzazione che contiene, ma con estrema lentezza, l'altro è già anidro da 110-115°. Di più, per quanto riguarda i derivati, il sale di bario dell'acido bromocimensolfonico di Widman cristallizza con 2 1/2 molecole d'acqua, quello dell'acido bromocimensolfonico da me descritto cristallizza con 1 molecola d'acqua soltanto (1).

(1) In questo modo dei sei acidi bromocimensolfonici isomeri possibili, sono conosciuti con sicurezza, a quanto io mi sappia, i quattro seguenti:



Il primo, cioè l'acido (s) *bromo-α-cimensolfonico*, è quello ottenuto da Widman dall'amidoacido corrispondente, passando pel diazocomposto (v. memoria citata).

Il secondo, cioè, l'acido (a) *bromo-α-cimensolfonico*, è quello da me descritto preparato anch'esso dall'amidoacido corrispondente.

Il terzo, cioè l'acido, (s) *bromo-β-cimensolfonico*, fu preparato trattando il bromocimene del cimene con acido clorosolfonico (Paternò e Canzoneri, Gazz. chim. XI, 126) o con acido solforico fumante (Kelbe e Koschnitzky, Berichte XIX, 1730; Claus e Christ - Berichte XIX. 2163).

Il quarto, cioè l'acido (a) *bromo-β-cimensolfonico*, fu preparato da Claus e Christ (leco citato) bromurando l'acido β-cimensolfonico.

Kelbe e Koschnitzky nella memoria sopracitata, oltre all'acido (s) bromo-β-cimensolfonico, ne descrivono un isomero ottenuto per azione del bromo sull'acido α-cimensolfonico, al quale essi attribuiscono la struttura  $C_6H_2 \cdot \overset{(1)}{CH_3} \cdot \overset{(2)}{SO_3H} \cdot \overset{(4)}{C_3H_7} \cdot \overset{(5)}{Br}$

In principio della memoria dissi come, separato il sale di bario dell'acido (a) nitro- $\alpha$ -cimensolfonico, rimanga una massa, dalla quale non si può ottenere più nulla di cristallizzato allo stato di purezza. Questa massa, accanto al sale già descritto ne contiene un altro assai più solubile, il cui studio sarà oggetto d'una seconda memoria. Per ora mi basti accennare che la sua trasformazione in amide presenta delle difficoltà, poichè si formano contemporaneamente molte resine che ne impediscono la cristallizzazione, ma che sono riuscito a separare dalla massa che lo contiene, trasformando tutto in sale di magnesio mediante aggiunta della quantità voluta di solfato di magnesio.

Svaporando il liquido si ottengono, non senza fatica, cristalli prismatici di color giallo chiaro i quali diedero all'analisi risultati conformi alla formola:



Infatti:

I. gr. 0,4151 del sale perdettero per riscaldamento a 150-160° gr. 0,0703 d'acqua.

II. gr. 0,5260 del sale perdettero per riscaldamento a 150-160° gr. 0,0871 d'acqua, e trattati con acido solforico diedero gr. 0,0957 di solfato di magnesio

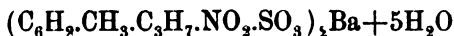
E su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{20}H_{24}N_2S_3O_{10}Mg + 6H_2O$
Mg	—	3,58	3,70
H <sub>2</sub> O	16,93	16,56	16,67

e che dovrebbe quindi essere identico all'acido (a) bromo- $\alpha$ -cimensolfonico di Widman, mentre il sale di bario ottenuto da W. cristallizza con 2  $\frac{1}{2}$  molecole d'acqua, quello preparato da K. e K. con 1  $\frac{1}{2}$  soltanto. Claus e Christ opinano invece che l'acido di K. e K. abbia la struttura  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot SO_3H \cdot C_3H_7$ . Br e in tal caso esso sarebbe identico col mio, cioè coll'acido (a) bromo- $\alpha$ -cimensolfonico.

Sebbene, anche in questa ipotesi vi sia una lieve divergenza nella formola del sale di bario, il quale secondo me cristallizzerebbe con 1 molecola d'acqua, secondo K. e K. con 1 e  $\frac{1}{2}$ ; pure, avuto riguardo ai derivati che K. e K. ne ottennero, ed alla regola che si trova confermata anche nel mio studio, secondo la quale nei derivati solfonici i gruppi che si possono ulteriormente sostituire vanno di preferenza ad occupare il posto meta rispetto al gruppo HSO<sub>3</sub>, credo alla identità dell'acido di K. e K. col mio (vedi pure Fileti e Cross, Gazz. chim. XVI 294 nota, XVIII, 811).;

Questo sale di magnesio puro venne trasformato per ebollizione con barite in un sale di bario, che cristallizza in laminette, anch'esse di color giallo paglierino, corrispondenti alla formola:



come dall'analisi seguente:

Da gr. 0,4555 del sale riscaldato dapprima a 150-160°, e trattato poscia con acido solforico, si ebbero gr. 0,0545 d'acqua e gr. 0,1437 di solfato di bario.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per
		$C_{20}H_{24}N_2S_2O_{10}Ba + 5H_2O$
Ba	18,55	18,44
H <sub>2</sub> O	11,96	12,11

Questi due sali di magnesio e di bario, che cristallizzano rispettivamente con 6 e 5 molecole d'acqua, sono quindi diversi dei due descritti in principio della presente memoria che cristallizzano con 5 e con 1 molecola d'acqua, corrispondono perciò ad un nuovo acido nitrocimensolfonico isomero col precedente. Ma la separazione di quest'acido sarà oggetto d'una prossima memoria.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Luglio 1889.

**Sulla composizione di alcuni solfuri metallici ottenuti per via umida e particolarmente sul solfuro d'oro Au<sup>2</sup>S<sup>3</sup>. — Azione del cloruro aurico, del solfidrato e del polisolfuro ammonico sul solfuro d'oro Au<sup>2</sup>S<sup>3</sup>;**

**dei DOTTORI UBALDO ANTONY  
e ADOLFO LUCCHESI.**

Essendo questione sulla composizione di alcuni solfuri metallici, ottenuti per via umida, ci siamo proposti di analizzarne, mirando soprattutto a ricercare se sono solfuri o solfidrati.

Diamo qui i risultati delle ricerche che finora abbiamo eseguito.

Pel nostro scopo, era necessario ed importante, dopo ottenuti

questi solfuri, di poterli lavare e seccare senza che risentissero l'azione dell'aria, senza che potessero passare a solfuri nel caso fossero solfidrati o, almeno, fosse possibile avvertire questo passaggio.

Per ciò che si riferisce alla filtrazione e lavatura dei vari solfuri, l'abbiamo sempre eseguita in una atmosfera d'idrogeno solforato, disponendo opportunamente l'imbuto che conteneva il filtro col solfuro, sotto una campana tubulata ripiena d'idrogeno solforato ed entro la quale si faceva scorrere continuamente una corrente di questo gas per impedire ogni scambio con l'aria esterna. La lavatura poi si operava con acqua bollita satura d'idrogeno solforato, che si faceva pervenire nell'imbuto attraverso la tubulatura della campana mediante un pallone munito di un tubo a lavamento Berzelius.

Il precipitato lavato era poscia compresso prestamente fra carta da filtro fino a che assumesse una certa compattezza ed introdotto in un tubo ad U, a robinetti, ripieno d'azoto.

Quanto all'essiccazione si operava in corrente di azoto. Per ottenere dell'azoto assolutamente puro e scevro di qualsiasi traccia di ossigeno, abbiamo proceduto nel modo seguente che ha risposto allo scopo. L'azoto (sviluppato da una mescolanza di nitrito potassico p. 10, cloruro ammonico p. 10, bicromato potassico p. 1, e acqua p. 100) veniva raccolto in un gassometro e, al momento stesso di adoperarlo, si depurava facendolo passare attraverso l'acido solforico per regolarne l'afflusso, poi attraverso un tubo contenente potassa caustica, quindi entro una canna ripiena di tornitura di rame e tenuta rovente, dalla quale si guidava direttamente nel tubo ad U ove era contenuto il solfuro. Il rame si rinnovava ogniqualvolta l'ossidazione giungeva a  $\frac{1}{3}$  della lunghezza della canna in cui era contenuto.

Il tubo ad U, in cui era il solfuro, veniva posto in una stufa ad aria munita di termoregolatore, e messo in comunicazione da una parte colla canna da cui usciva l'azoto, dall'altra con un tubo a bolle contenente soluzione titolata di nitrato argenteo (circa al 14 per mille), e ciò per poter giudicare dalla formazione di solfuro di argento, se si sviluppava idrogeno solforato e nel caso apprezzarne la quantità relativamente al solfuro in esame.

Disposto così l'apparecchio, si faceva scorrere entro al tubo ad U una lenta corrente d'azoto, dapprima a freddo, dipoi, per eli-

minare l'acqua di cui era imbevato il solfuro, scaldando la stufa lentamente, fino a raggiungere la temperatura di 120-130°. Da ultimo si pesava il tubo ogni due ore fino a peso costante.

Per scomporre e analizzare questi solfuri fu adoperato il metodo proposto da Carius (1) pel dosamento dello solfo nelle sostanze organiche con l'acido nitrico in canne chiuse.

Si poneva entro una canna a pareti robuste circa 30 cent. cub. di acido nitrico, densità 1,35 e di poi il solfuro pesato entro un piccolo calice di vetro, il cui piede era più lungo dell'altezza della colonna di acido nitrico già posto nella canna, e ciò per poter chiudere la canna stessa a fusione di vetro senza che il solfuro venisse a contatto con l'acido. Di poi capovolta e agitata la canna per porre il solfuro in contatto con l'acido, la ponevamo in un fornello a canne ove si scaldava a 130-140°, temperatura sufficiente alla totale ossidazione dello solfo ad acido solforico.

Per verificare se un tal metodo corrispondeva al nostro scopo abbiamo dapprima sperimentato con galena naturale in nitidi cristalli. Abbiamo trattato con acido nitrico in canna chiusa una quantità pesata di galena finamente polverizzata, seccata a 100°, appena la galena venne in contatto dell'acido anche a freddo, si ebbe viva reazione con formazione di solfato di piombo, ma restò dello solfo separato che fuse in goccioline quando venne riscaldata la canna e scomparve poi del tutto ossidato dall'acido nitrico. Il riscaldamento si continuò anche qualche tempo dopo che fu scomparsa ogni traccia di solfo libero, e cioè per circa 3 ore.

Dopo reazione abbiamo raccolto il prodotto entro un bicchiere ed evaporato fino a secchezza a bagno maria. Il residuo fu ripreso con alcoole a 70 % e il solfato di piombo raccolto su di un filtro e lavato con alcoole. Il liquido filtrato non conteneva nè acido solforico, nè nitrato di piombo.

Risultati dell'analisi:

Galena adoperata	Solfato di piombo trovato	calcolato per PbS.
1 <sup>a</sup> det. gr. 0,4216	gr. 0,5334	gr. 0,5344
2 <sup>a</sup> „ gr. 0,4905	gr. 0,6210	gr. 0,6218

(1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 116, p 1.

I quali risultati, confermando per la galena la formula  $PbS$ , dimostrano che il metodo suesposto poteva essere adoperato per queste determinazioni.

### I. Solfuro di piombo.

Fu ottenuto trattando con idrogeno solforato in eccesso una soluzione di puro nitrato di piombo, acida per acido nitrico.

Il lavamento e l'essiccazione furono fatti coi metodi già descritti. Sul principio si svolse idrogeno solforato ma, calcolatane la quantità dall'argento rimasto allo stato di nitrato nel tubo a bolle, si giudicò derivare dalla soluzione solfidrica che ancor bagnava il precipitato e non da scomposizione di solfidrato di piombo; giacchè la quantità perduta avrebbe corrisposto a una molecola d'idrogeno solforato per 20 e più di solfuro di piombo.

Dopo essiccamento a  $120-130^{\circ}$  il solfuro di piombo si presentava sotto forma di una polvere nera senza riflessi metallici.

Nella canna chiusa con acido nitrico si son presentati gli stessi fenomeni già indicati per la galena. Compiuta la reazione si è raccolto il solfato di piombo come è stato detto. Nel liquido filtrato non fu riscontrato nè acido solforico, nè nitrato di piombo.

Risultati :

Solfuro di piombo		Solfato di piombo	
adoperato		trovato	calc. per $PbS$
1 <sup>a</sup> det.	gr. 0,243	gr. 0,3075	gr. 0,3080
2 <sup>a</sup> „	gr. 0,235	gr. 0,2975	gr. 0,2978

Da questi dati abbiamo concluso che il solfuro di piombo preparato come fu detto corrisponde esattamente alla formula  $PbS$ .

### II. Solfuro di rame.

Facendo passare idrogeno solforato nella soluzione di puro cloruro di rame, acida per acido cloridrico, nè alla temperatura ordinaria, nè a caldo, abbiamo potuto ottenere un solfuro che si prestasse a esser lavato con sollecitudine col metodo seguito pel solfuro di piombo.

Abbiamo raggiunto lo scopo operando la precipitazione a  $0^{\circ}$ ,

lavando per decantazione con acqua satura d'idrogeno solforato a 0°, e mantenendo questa temperatura fino a che il precipitato si raccolse in fondo al recipiente sotto forma di una polvere abbastanza compatta per poter esser posta sul filtro e compierne così la lavatura in atmosfera d'idrogeno solforato. Raccolto il solfuro di rame fu essiccato a 120° in corrente d'azoto: nel primo momento si ebbero tracce d'idrogeno solforato da doversi attribuire unicamente alla soluzione solfidrica di cui il solfuro era imbevuto. Dopo essiccazione il solfuro di rame si presentava sotto forma di una polvere nera volgente al verde.

Fatto il trattamento in canna chiusa con acido nitrico, come pel solfuro di piombo, il prodotto della reazione fu raccolto in un bicchiere ed evaporato a secchezza a bagno-maria; il residuo ripreso con acqua e dosatovi il rame per via elettrolitica seguendo le norme prescritte da Classen (1). Nel liquido da cui fu separato il rame e nei liquidi di lavatura, evaporati per eliminarne l'alcole e l'etere, fu poi dosato l'acido solforico precipitandolo con cloruro baritico.

Risultati :

	Solfuro di rame adoperato	trovato		calcolato per CuS	
		rame	solfo	rame	solfo
1 <sup>a</sup> det	gr. 0,668	gr. 0,4435	gr. 0,2225	gr. 0,444	gr. 0,223
2 <sup>a</sup> „	gr. 0,735	gr. 0,4875	gr. 0,2455	gr. 0,488	gr. 0,246

Dai quali si conclude che il solfuro di rame ottenuto nel modo suesposto corrisponde alla formula CuS.

### III. Solfuro di bismuto.

Il solfuro di bismuto fu preparato trattando con idrogeno solforato in eccesso una soluzione di nitrato, acida per acido nitrico, ottenuta da puro magistero di bismuto. Fu lavato ed essiccato col metodo già descritto, e, anche in questo caso, si ebbe piccolissima quantità d'idrogeno solforato da attribuirsi alla soluzione solfidrica che ancor bagnava il precipitato e non a scomposizione di un idrosolfuro.

(1) Classen A. Quant. Chem. Anal. d. Electrolyse. 2te Aufl. 1886, 62.



Dopo essiccamento il solfuro si presentava sotto forma di polvere nera. Compiuto il trattamento con acido nitrico nella canna chiusa, il prodotto della reazione fu evaporato fino a secco, e ripreso con acqua acidulata con acido nitrico.

Non ci fu possibile dosare il bismuto per via elettrolitica ad onta di varie disposizioni prese sia rispetto all'elettrodo, sia rispetto all'intensità e durata della corrente, non che alla temperatura cui si operava. Non giungemmo in nessun modo ad avere un deposito ben aderente e tale da poter esser lavato senza perdita. Allora dosammo in prima l'acido solforico precipitandolo con cloruro baritico, poi nel liquido filtrato precipitammo il bismuto con idrogeno solforato, e il solfuro raccolto ed asciutto fondemmo con cianuro potassico.

Risultati:

Solfuro di bismuto adoperato	trovato		calcolato per $\text{Bi}^2\text{S}^3$	
	bismuto	solfo	bismuto	solfo
1 <sup>a</sup> det. gr. 0,146	gr. 0,119	gr. 0,0272	gr. 0,1188	gr. 0,0271
2 <sup>a</sup> „ gr. 0,1375	gr. 0,112	gr. 0,0258	gr. 0,1119	gr. 0,0255

Dai quali si deduce che al solfuro di bismuto preparato per via umida devesi assegnare la formula  $\text{Bi}^2\text{S}^3$ .

#### IV. Solfuri di antimonio.

a. *Trisolfuro d'antimonio.* — Fu preparato trattando con idrogeno solforato in eccesso una soluzione di tartrato antimonico-potassico, acida per acido cloridrico.

Il solfuro fu lavato ed asciutto nel modo già detto e, come negli altri casi, nel primo momento dell'essicazione si ebbe una piccola quantità d'idrogeno solforato da non attribuirsi ad un solfidrato. Dopo essiccazione si presentò sotto forma di una polvere di color rosso ocraceo.

Fu dosato separatamente l'acido solforico e l'antimonio: il 1° sul prodotto della reazione con l'acido nitrico nella canna chiusa, il 2° direttamente sul solfuro d'antimonio.

*Per l'acido solforico.* Il prodotto della reazione con acido nitrico fu evaporato a secchezza a bagno-maria, indi si aggiunse idrato potassico puro fino a leggera reazione alcalina, si evaporò, e il

residuo fu essiccato e scaldato per più ore in stufa ad aria a 150°. Ripresa di poi la massa con acqua bollente si filtrò e nel filtrato acidulato con acido cloridrico si dosò l'acido solforico col cloruro baritico.

*Per l'antimonio.* Abbiamo disciolto una quantità pesata di solfuro secco nel polisolfuro sodico puro. La soluzione ottenuta fu sottoposta all'elettrolisi nel modo prescritto da Classen (1). L'antimonio si depositò ben compatto e aderente.

Risultati:

per solfo:

	Solfuro adoperato	trovato	Solfo calcolato per $Sb^2S^3$
1 <sup>a</sup> det.	gr. 0,123	gr. 0,0342	gr. 0,0347
2 <sup>a</sup> „	gr. 0,1325	gr. 0,037	gr. 0,0374

per l'antimonio:

	Solfuro adoperato	Antimonio trovato	calcolato per $Sb^2S^3$
1 <sup>a</sup> det.	gr. 0,265	gr. 0,190	gr. 0,190
2 <sup>a</sup> „	gr. 0,1255	gr. 0,0895	gr. 0,900

Il solfuro d'antimonio ottenuto per via umida dal tartaro emetico, corrisponde effettivamente alla formula  $Sb^2S^3$ .

*b. Persolfuro d'antimonio.* Fu preparato scomponendo con acido cloroidrico in eccesso, una soluzione di solfo-antimoniato sodico puro e di recente preparazione. Fu lavato e seccato come fu detto e, anche in questo caso, si ebbe la solita piccola quantità d'idrogeno solforato dovuta all'inquinamento dell'acqua di lavatura. Dopo essiccazione il persolfuro presentava un colore alquanto più cupo del trisolfuro.

Le determinazioni dell'acido solforico e dell'antimonio furon fatte come per il trisolfuro e si ebbe:

(1) Classen A. loc. cit. p. 70.

pel solfo :

Solfuro adoperato	trovato	Solfo calcolato per $Sb^2S^5$
1 <sup>a</sup> det. gr. 0,1625	gr. 0,0645	gr. 0,0643
2 <sup>a</sup> „ gr. 0,181	gr. 0,0720	gr. 0,0716

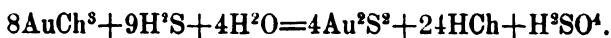
per l'antimonio :

Solfuro adoperato	trovato	Antimonio calcolato per $Sb^2S^5$
1 <sup>a</sup> det. gr. 0,267	gr. 0,1607	gr. 0,1612
2 <sup>a</sup> „ gr. 0,245	gr. 0,1475	gr. 0,1479

Dai quali risultati si deduce che al solfuro, ottenuto per decomposizione del solfo-antimoniato sodico, devesi assegnare la formula  $Sb^2S^5$ .

#### V. Solfuro d'oro.

Sulla composizione del precipitato ottenuto per azione d'idrogeno solforato sul cloruro aurico discordano i risultati analitici di diversi autori. Berzelius (1) relativamente al precipitato ottenuto per azione d'idrogeno solforato sopra una soluzione acquosa e bollente di cloruro aurico, ritenne fosse del *solfuro auroso* e gli assegnò la formula  $Au^2S$ , mentre ritenne fosse *solfuro aurico* il precipitato ottenuto a freddo, e a questo, stando alle analisi di Oberkampf, assegnò la formula  $Au^2S^3$ . Levol (2) riconobbe che per azione d'idrogeno solforato sopra una soluzione bollente di cloruro aurico si ha un precipitato costituito da puro oro metallico, e che tutto l'oro vien precipitato formandosi acido solforico e cloridrico; lo stesso Levol dimostrò poi che si ha formazione di solfuro d'oro (acido solforico e cloridrico) facendo agire idrogeno solforato o la soluzione di un solfuro di metallo alcalino, sulla soluzione di cloruro aurico alla temperatura ordinaria, ma a questo solfuro assegnò la formula  $Au^2S^2$  (o  $Au^4S^4 = Au^2S + Au^2S^3$  *solfuro auroso-aurico*), rappresentando la reazione per la quale si forma con la seguente equazione :



(1) Berzelius. *Traité de Chimie* (Bruxelles 1838) I, 406.

(2) *Ann. Chim. Phys.* 3,30, 156.

V. Schrötter e Priwoznik (1) pei loro studi in proposito (1874) osservarono che non è possibile ottenere il medesimo determinato composto per azione d'idrogeno solforato sopra una soluzione di cloruro aurico, sia essa calda o fredda, acida o neutra, diluita o concentrata: sempre, secondo Essi, si ottiene una varia mescolanza di oro, solfuro d'oro e solfo.

Attese queste conclusioni di v. Schrötter e Priwoznik che mettono in dubbio quanto era già stato asserito sia da Berzelius che da Levol, abbiamo creduto utile ripetere l'esperienze di Levol, ed esaminare anche i solfuri che si possono formare in altre reazioni.

Abbiamo quindi fatto oggetto dei nostri studi:

1°. Il precipitato ottenuto per azione d'idrogeno solforato sopra una soluzione calda di cloruro aurico, e quello ottenuto per azione pure d'idrogeno solforato sopra una soluzione di cloruro aurico alla temperatura ordinaria.

2°. Il precipitato ottenuto per azione d'idrogeno solforato sopra una soluzione di iposolfito auroso sodico;

3°. Il precipitato ottenuto versando soluzione di cloruro aurico in quella d'iposolfito auroso-sodico; precipitato indicato già da Fordos e Gélis quale solfuro d'oro (2).

I precipitati ottenuti nei singoli modi ora specificati, furon lavati ed asciutti col metodo già descritto per gli altri solfuri. La quantità d'idrogeno solforato avutasi nel principio dell'essiccamento, in ogni caso è stata sempre minima e tale da non potersi mai riferire a scomposizione d'idrosolfuro.

L'acido nitrico (dens. = 1,35) da solo in contatto del solfuro d'oro, anche alla temperatura ordinaria, vi reagisce togliendone in gran parte lo solfo, che ossida ad acido solforico, e lasciando indietro oro metallico; a 130°, in canna chiusa, la riduzione a oro metallico è completa. Per ottenere quindi in tal trattamento, l'oro in soluzione, abbiamo sempre aggiunto acido cloroidrico concentratissimo, che veniva posto nel calice insieme al solfuro, perchè mescolandolo con l'acido nitrico, si aveva svolgimento di producti nitrosi in quantità tale da impedire la chiusura della canna a fusione e da scomporre il solfuro posto nel calice.

(1) Jahresber. u. d. Fortsch. Chem. 1874, II, 293.

(2) Ann. de chim. et phys. (3) 13, 394.

Compiuta la reazione nella canna chiusa, se ne versava il prodotto in un bicchiere, si evaporava a secchezza a bagno-maria, e al residuo, ripreso con acqua, si aggiungeva poi cloruro baritico; separato il solfato baritico formatosi si precipitava l'oro allo stato metallico con acido ossalico.

I caratteri dei precipitati in vario modo ottenuti, dopo seccati a 120°, sono indicati nei singoli casi.

*1°. a. Precipitato ottenuto per azione d'idrogeno solforato sopra una soluzione calda di cloruro aurico.*

Preparata una soluzione di cloruro aurico a 1%, la scaldavamo a 90-100°, e vi facevamo passare una rapida corrente d'idrogeno solforato in eccesso. Il precipitato ottenuto era polverulento e di colore giallastro; seccato a 120° si presentava sotto forma di una polvere gialla a riflessi metallici. Nel prodotto della reazione in canna chiusa con acido nitrico e cloroidrico, il cloruro baritico non indusse precipitato alcuno.

In altre due operazioni con soluzione variamente concentrata, si ebbe precipitato identico per l'aspetto al precedente e sempre assenza di acido solforico nel prodotto della reazione con acido nitrico e cloroidrico.

Risultati di tre distinte operazioni :

precipitato secco adoperato	oro trovato
1°. gr. 0,510	gr. 0,5095
2°. gr. 0,5145	gr. 0,514
3°. gr. 0,361	gr. 0,3603

Il precipitato indotto dall'idrogeno solforato in una soluzione di cloruro aurico a caldo, è dunque costituito da puro oro metallico, confermandosi i risultati ottenuti da Levol.

*b. Precipitato ottenuto per azione di idrogeno solforato sopra una soluzione di cloruro aurico alla temperatura ordinaria.*

Il precipitato ottenuto per azione d'idrogeno solforato sopra una soluzione di cloruro aurico 1% alla temperatura ordinaria (media 8°) era costituito da una polvere nera omogenea. Fu seccato in corrente d'azoto a 120°, dopo aver constatato che a questa temperatura, sufficiente per ottenerlo del tutto secco, non subiva alterazione. Due volte, infatti portammo la temperatura a 150° senza che avessimo a notare separazione di solfo.

Il precipitato asciutto era sempre di color nero; all'analisi ci dette:

solfuro adoperato	trovato		calcolato per $Au^2S^2$	
	oro	solfo	oro	solfo
gr. 0,252	gr. 0,2166	gr. 0,035	gr. 0,2166	gr. 0,0353

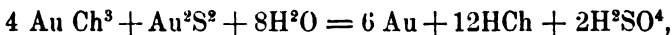
Siccome era stato avvertito da v. Schrötter e Priwoznik che non si aveva sempre identico risultato, sottoponemmo all'azione dell'idrogeno solforato (temperatura media  $8^\circ$ ) una soluzione di cloruro aurico di diversa concentrazione ( $3\%$ ). Il precipitato ottenuto era identico al precedente sia appena formato, sia dopo seccato a  $120^\circ$

All'analisi ci dette:

solfuro adoperato	trovato		calcolato per $Au^2S^2$	
	oro	solfo	oro	solfo
gr. 0,2505	gr. 0,215	gr. 0,0348	gr. 0,2153	gr. 0,0351

Nei due casi, ad onta della varia concentrazione della soluzione, si ebbe dunque un solfuro di composizione identica, e rispondente alla formola  $Au^2S^2$  già assegnatagli da Level.

Volendo preparare di questo solfuro d'oro  $Au^2S^2$  in quantità, facemmo passare una corrente d'idrogeno solforato in una soluzione concentrata di cloruro aurico ( $20\%$ ) e, per circostanze di tempo, dovemmo interrompere il passaggio della corrente prima che tutto l'oro fosse precipitato a solfuro. Il giorno dopo trovammo che il precipitato era in gran parte ridotto a oro metallico. Questo fatto si pensò potesse dipendere da due cause distinte: e cioè  $1^\circ$  da un'azione successiva del cloruro aurico sul solfuro d'oro già formato, reazione che fu già indicata da Jacquelin (1) e che potrebbe rappresentarsi con l'equazione:



giacchè nell'oro ridotto non trovammo traccia di solfo allo stato libero;  $2^\circ$  dalla soverchia concentrazione della soluzione aurica per l'inalzamento di temperatura che poteva effettuarsi pel calore sviluppatosi nella reazione.

Per illustrare questa questione abbiamo eseguito le prove che appresso:

(1) Comptes rendus de l'Ac. d. Sc. 14. 642.

*Azione del cloruro aurico sul solfuro d'oro.* Preparato del solfuro d'oro secondo 1<sup>o</sup>. b, ne abbiamo posto a digerire con soluzione di cloruro aurico nel rapporto preciso di 4 mol. di cloruro aurico per una mol. di solfuro a norma della supposta equazione, lasciando a se per 8 a 10 ore. In altra prova abbiamo posto il cloruro aurico in difetto, e in una terza in eccesso, sul rapporto indicato.

Nella 1<sup>a</sup> prova la riduzione del solfuro e del cloruro ad oro metallico fu completa; non restò solfuro indecomposto, nel liquido non rimase traccia di oro disciolto e l'acido solforico, dosato nel liquido stesso, corrispose esattamente a due molecole — Nella 2<sup>a</sup> prova misto all'oro metallico depositatosi rimase del solfuro indecomposto e nel liquido non vi era traccia di oro — Nella 3<sup>a</sup> tutto il solfuro fu decomposto, ma nel liquido rimase disciolto del cloruro aurico.

Con ciò si confermò che realmente il cloruro d'oro, come ebbe a notare Jacquelin, reagisce sul solfuro d'oro già formato, e che tutto l'oro vien precipitato allo stato metallico nel modo espresso dall'equazione data.

*Influenza della temperatura sulla formazione del solfuro d'oro  $Au^2S^2$  per azione d'idrogeno solforato sul cloruro aurico.*

Abbiamo fatto passare una rapida corrente d'idrogeno solforato in soluzioni di cloruro d'oro di varia concentrazione, notando la temperatura iniziale e quella dopo compiuta l'azione dell'idrogeno solforato.

In tali esperienze abbiamo constatato che insieme al solfuro si ha precipitazione anche di oro metallico, quando la temperatura può salire oltre i 40°.

**Dati sperimentali:**

Titolo in oro metallico della soluz. <sup>o</sup> . adop. <sup>a</sup> . (20 <sup>c.c.</sup> )	temperatura iniziale	temperatura a reazione compiuta	risultati
1,005 %	23°,7	26°,6	solfuro d'oro
2,01 "	23°,9	29°,4	solfuro d'oro
4,02 "	26°,5	36°,5	solfuro d'oro
6,03 "	27°,	41°,2	solfuro e oro metallico
9,04 "	27°,5	46°,	oro metallico e solfuro

L'aumento di temperatura dovuto alla semplice soluzione dell'idrogeno solforato in 20 cent. cub. di acqua e nelle stesse condizioni si potè valutare circa 1°.

Ciò dimostra dunque che non solo si ha oro metallico quando la soluzione aurica è scaldata all'ebollizione, come avvertì Level, ma anche quando per la concentrazione della soluzione il liquido può raggiungere oltre i 40° di temperatura. Questa circostanza ci ha spiegato il fatto che mentre nello scorso inverno (temperatura media del Laboratorio 8°) potevamo preparare solfuro d'oro sempre identico facendo agire idrogeno solforato sopra una soluzione di cloruro aurico 1 e 3‰; in quest'ultimi tempi con soluzioni identiche, ma alla temperatura del Laboratorio 28°, abbiamo già ottenuto oro metallico insieme al solfuro,

I fatti suesposti danno ampia spiegazione dei risultati ottenuti da v. Schrötter e Priwoznik, i quali, sia per interrotta azione d'idrogeno solforato, sia per il grado di concentrazione delle soluzioni auriche, sia infine per la temperatura alla quale hanno lavorato, potevano realmente ottenere mescolanze variabili di solfuro d'oro e oro metallico.

*2°. Precipitato ottenuto per azione d'idrogeno solforato sulla soluzione d'iposolfito auroso-sodico.*

Gmelin (1), parlando delle proprietà e reazioni dell'iposolfito auroso-sodico, accenna che l'idrogeno solforato induce nelle soluzioni acquose di questo sale un precipitato giallo-bruno. Abbiamo voluto esaminare questo precipitato e, a tale scopo, abbiamo preparato dell'iposolfito auroso-sodico secondo le indicazioni di Gmelin e Kraut. (2)

L'iposolfito auroso-sodico depurato per ripetute precipitazioni con alcole assoluto fu disciolto nell'acqua e la soluzione trattata con idrogeno solforato. In 3 distinte operazioni avemmo precipitati di vario colore; raccolti ed esaminati ci hanno dato quantità non concordanti di oro e solfo, rivelandosi per mescolanze di solfo, oro o solfuro d'oro in rapporti non costanti.

(1) Gmelin. Handbuch d. Chemie 5.<sup>te</sup> Aufl. III. 678. B.

(2) Gmelin-Kraut Hand. d. Chem. 6.<sup>te</sup> Aufl. III. 1032. c.



Tentata la stessa reazione a caldo si sono avute mescolanze ancor più ricche di solfo.

3°. *Precipitato ottenuto versando cloruro d'oro in una soluzione d'iposolfito auroso-sodico.*

Fordos e Gélis (1) studiando sull'iposolfito auroso-sodico, che proposero in sostituzione al liquido di Fizeau per fissare le immagini nella Daguerrotipia, osservarono che le alterazioni che questo liquido subiva dovevano riferirsi alla successiva azione del cloruro d'oro sull'iposolfito auroso-sodico e constatarono che per una piccola eccedenza di cloruro d'oro sulla quantità da essi prestabilita ( $8 \text{ Na}^2\text{S}^2\text{O}^5 : 2 \text{ AuCh}^3$ ) si aveva un composto nero-rosso solubile nell'acqua, insolubile nell'alcole e contenente più oro dell'iposolfito auroso-sodico; che un più forte eccesso conduceva alla formazione di solfuro d'oro; e che una quantità ancor più grande conduceva a oro metallico.

Relativamente a quest'ultima osservazione, il formarsi di oro metallico evidentemente dipende da azione di cloruro d'oro sul solfuro, come avvertì Jacquelin e come abbiamo precedentemente dimostrato; rimaneva ora a vedere se il composto formatosi per ulteriore azione di cloruro d'oro in eccesso sull'iposolfito auroso-sodico dopo che si era colorata la soluzione in rosso, fosse realmente un solfuro e qual formola gli si dovesse assegnare.

A questo scopo preparata una soluzione acquosa d'iposolfito auroso-sodico, vi abbiamo aggiunto soluzione di cloruro aurico, versandola goccia a goccia. Dapprima il liquido si è tinto in rosso-bruno al seguito della formazione del composto già accennato da Fordos e Gélis, ma tutto ad un tratto, continuando a versare cloruro aurico, si è formato un precipitato nero pesante. Cessata l'aggiunta di cloruro aurico si è raccolto il precipitato che abbiamo lavato ed asciutto col solito metodo. Dopo essiccazione a  $120^\circ$  aveva lo stesso aspetto di quello preparato secondo 1°-b.

Trattato in canna chiusa con acido nitrico e cloridrico, ci ha dato:

(1) *Annales de Chim. et Phys.* (3) 13. 394.

Precipitato secco adoperato	trovato		calcolato per $Au^2S^2$	
	oro	solfo	oro	solfo
gr. 0,581	gr. 0,499	gr. 0,081	gr. 0,4994	gr. 0,0816

In altra preparazione con soluzioni diversamente concentrate d'iposolfito auroso-sodico e di cloruro aurico, abbiamo avuto un precipitato identico per l'aspetto al precedente, che all'analisi ci ha dato :

Precipitato secco adoperato	trovato		calcolato per $Au^2S^2$	
	oro	solfo	oro	solfo
gr. 0,5255	gr. 0,4513	gr. 0,0732	gr. 0,4517	gr. 0,0737

Da ciò risulta che il precipitato ottenuto facendo agire cloruro d'oro sull'iposolfito auroso sodico, nel modo sopra indicato è realmente un solfuro d'oro, come già avvertirono Fordos e Gélis, ed esso pure corrisponde alla formula  $Au^2S^2$ .

*Azione del solfidrato ammonico sul solfuro d'oro.*

Come abbiamo già accennato, Levol ottiene il solfuro  $Au^2S^2$  anche per azione di solfuro potassico o sodico sul cloruro aurico. Abbiamo voluto provare se si ottiene pure solfuro d'oro agendo sul cloruro aurico con solfidrato ammonico. Relativamente a questa ricerca Fehling (1) osserva solo che per azione di solfuro ammonico vien precipitato dalle soluzioni auriche un solfuro d'oro bruno, insolubile in un eccesso di solfuro ammonico incolore, solubile però nel solfuro giallo, e nei solfuri sodico e potassico.

Avendo dimostrato sopra che il solfuro d'oro reagisce col cloruro, non abbiamo versato il solfidrato ammonico nel cloruro aurico, ma questo nel solfidrato ammonico incolore, perchè il solfuro d'oro non si trovasse in contatto di cloruro.

Nell'eseguire, però, questa preparazione ci siamo accorti che appena il cloruro aurico veniva in contatto del solfidrato si aveva realmente un precipitato nero, ma questo cambiava ben tosto di colore assumendo una tinta giallastra e raccogliendosi al fondo senza disciogliersi. Continuando a versare cloruro aurico, curando però che rimanesse in eccesso il solfidrato ammonico, abbiamo ot-

(1) Fehling. Neues Handwört. d. Chemie. III. 6. 498.

tenuto un precipitato giallastro, mentre il liquido dapprima incolore si era colorato in giallo. Abbiamo quindi lasciato a sè il vaso ben chiuso, agitando di frequente. Dopo 8 giorni abbiamo decantato e filtrato il liquido chiaro in atmosfera d'azoto, e il precipitato fu lavato e seccato col solito metodo.

Il precipitato dopo essiccazione era costituito da una polvere gialla a riflessi metallici. Nel prodotto della reazione in canna chiusa con acido cloridrico, non si è trovato traccia di acido solforico. Il precipitato era costituito da puro oro metallico come risulta dai seguenti dati analitici:

Precipitato secco	Oro trovato
adoperato	—
gr. 0,354	gr. 0,3535

Il solfidrato ammonico messo da parte fu decomposto con acido cloridrico in eccesso; si formò un abbondante deposito di solfo nel quale non rinvenimmo la benchè minima traccia di oro.

In altra operazione eseguita con soluzione di cloruro aurico e solfidrato ammonico di varia concentrazione, avemmo identico risultato. Infatti non constatammo presenza di oro nel solfidrato ammonico, e il precipitato dette all'analisi:

Precipitato secco	Oro trovato
adoperato	—
gr. 0,293	gr. 0,2927

Da ciò si conclude che il solfidrato ammonico se pur precipita, dalle soluzioni di cloruro aurico, un solfuro d'oro, ben presto, rimanendovi a contatto, ne toglie lo solfo riducendolo a oro metallico, mentre porzione di esso solfidrato passa a polisolfuro.

Dopo tale risultato era necessario studiare anche se il solfuro d'oro già formato vien ridotto dal solfidrato ammonico. A questo scopo abbiamo preparato del solfuro d'oro  $Au^2S^2$  secondo 1°-b e, constatato a parte che si scioglieva completamente nel solfidrato sodico, lo abbiamo posto a digerire nel solfidrato ammonico incolore e di recente preparazione procurando che questo fosse in eccesso e lasciando a sè il vaso ben chiuso e all'oscuro, agitando di tanto in tanto. Dopo 8 giorni il liquido era colorato intensamente in giallo ed il precipitato era divenuto giallastro. Decantato il li-

quido chiaro abbiamo versato sul residuo indisciolto altro solfidrato, ripetendo questo trattamento fino a che nuovo solfidrato aggiunto non si colorava più in nessun modo.

Riuniti i liquidi decantati li abbiamo decomposti con acido cloridrico in eccesso e nel solfo depositatosi non rinvenimmo traccia di oro.

Il depositato rimasto indisciolto fu raccolto e seccato, poi trattato con acido nitrico e cloridrico in canna chiusa. Nel prodotto della reazione non si trovò traccia di acido solforico.

Risultati di due prove distinte

	Precipitato secco adoperato	Oro trovato
1 <sup>a</sup>	gr. 0,2935	gr. 0,2928
2 <sup>a</sup>	„ 0,385	„ 0,3846

Riconosciuta così l'azione riduttrice del solfidrato ammonico sul solfuro d'oro  $Au^2S^2$ , abbiamo creduto importante lo studiare anche l'azione del polisolfuro ammonico, già formato sullo stesso solfuro.

Abbiamo quindi posto a digerire solfuro d'oro preparato secondo 1<sup>o</sup> b, in un eccesso di polisolfuro ammonico di antica preparazione intensamente giallo e al quale avevamo aggiunto anche solfo.

In breve tempo il precipitato prese il color giallo già notato pel solfidrato. Decantato il liquido abbiamo raccolto il precipitato. Decompostolo con acido nitrico in canna chiusa non ci ha dato traccia di acido solforico; si ebbe:

	Precipitato secco adoperato	Oro trovato
1 <sup>a</sup>	gr. 0,216	gr. 0,2155
2 <sup>a</sup>	„ 0,189	„ 0,1887

Decomposto di poi il polisolfuro ammonico con acido cloridrico in eccesso, abbiamo trovato nel solfo depositatosi una piccola quantità di oro e precisamente gr. 0,013 di oro metallico in un litro di polisolfuro ammonico nel quale avevamo posto a digerire il solfuro ottenuto da gr. 3,5 di cloruro aurico.

Perciò si è avuto riduzione del solfuro d'oro anche col polisolfuro ammonico, avendo avvertito solo una piccola traccia di oro metallico passata in soluzione, a causa forse di alterazione del polisolfuro stesso.

**Conclusioni.**

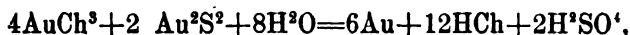
Dalle ricerche finora eseguite sulla composizione dei solfuri metallici ottenuti per via umida, e delle quali abbiamo dato conto, risulta:

1°. che pei solfuri di piombo, rame, bismuto e antimonio ottenuti per via umida, si confermano le formule già loro assegnate, e cioè rispettivamente  $PbS$ ,  $CuS$ ,  $Bi^2S^3$ ,  $Sb^2S^3$ ,  $Sb^2S^5$ .

2°. Che, come fu osservato da Levol, si ha oro metallico per azione d'idrogeno solforato sul cloruro aurico a caldo; e che invece, si ha formazione di un solfuro di composizione costante e rispondente alla formola  $Au^2S^2$ , per azione d'idrogeno solforato sul cloruro aurico alla temperatura ordinaria.

3° Che la formazione di questo solfuro di composizione costante  $Au^2S^2$  è però subordinata alla condizione che per la temperatura iniziale e pel calore svoltosi nella reazione (quantità questa relativa al grado di concentrazione della soluzione aurica) non possa la temperatura salire verso i  $40^\circ$ .

4° Che il solfuro d'oro reagisce col cloruro aurico secondo l'equazione:



e quindi si ha oro metallico se preparando il solfuro, anche nelle condizioni le più opportune, s'interrompe l'azione dell'idrogeno solforato.

5° Che, conformemente alle esperienze di Fordos e Gélis, per azione di cloruro aurico sull'iposolfito sodico, si ha formazione di un solfuro d'oro, al quale deve pure assegnarsi la formola  $Au^2S^2$ .

6° Che mentre il solfuro d'oro  $Au^2S^2$  è solubile nel solfidrato sodico e anche in quello potassico, non lo è nel solfidrato ammonico, che anzi lo riduce a oro metallico, passando a polisolfuro; e che uguale azione riduttrice ha pure il polisolfuro ammonico.

Dal Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Pisa.

## Sulla difenilacetilendiureina e sopra alcuni suoi derivati.

Nota di ANGELO ANGELI.

L'azione dell'urea e delle uree sostituite sopra alcuni dichetoni e dialdeidi della serie grassa è stata studiata da Ugo Schiff (1) e da Franchimont e Kobbie (2). Per dare a questa reazione un carattere più generale ho voluto studiare il comportamento dei dichetoni della serie aromatica, e vedere così se ai composti che risultano, i radicali aromatici imprimono caratteri speciali.

Come dichetone ho scelto il benzile  $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ , il quale reagisce sull'urea nello stesso senso del gliossal e del diacetile. In questo caso però la combinazione non avviene con quella facilità con cui si formano le diureine di questi ultimi due dichetoni, e le soluzioni acetiche ed alcooliche di benzile ed urea mescolate, sottoposte a lunga ebollizione, si mantengono inalterate anche dopo parecchio tempo. La reazione fra benzile ed urea si compie però facilmente fondendo assieme le due sostanze.

Si mescola intimamente il benzile con circa il triplo del suo peso d'urea e si riscalda il miscuglio in un matraccio in un bagno ad olio alla temperatura di  $220^\circ$ ; è necessario adoperare un eccesso di urea, perchè buona parte di questa viene decomposta dal calore. Il contenuto del matraccio fonde, svolge ammoniaca a vapor acqueo e dopo alcuni minuti la massa si solidifica; si continua a riscaldare finchè cessa lo sviluppo del vapor acqueo. In un quarto d'ora la reazione è per lo più compiuta. Quando la massa è fredda, si polverizza finamente, si tratta due o tre volte con alcool a caldo per sciogliere un po' di benzile, che sempre rimane inalterato, e la porzione insolubile si fa bollire con acido acetico glaciale. La maggior parte della sostanza viene disciolta e rimane indietro una polvere bianca, che ha le proprietà e la composizione dell'acido cianurico, prodottosi evidentemente per il riscaldamento dell'urea. Per raffreddamento della soluzione acetica si separa una sostanza bianca, che si purifica con ripetute cristallizzazioni dall'acido acetico glaciale ed infine si lava con acqua.

(1) Liebig's Annalen 189, 157.

(2) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, tome VII, 251.

La sostanza, seccata a 130°, diede all'analisi numeri. che conducono alla formola  $C_{16}H_{14}N_4O_3$ .

I. grammi 0,0991 diedero gr. 0,2365 di  $CO_2$  e gr. 0,0508 di  $H_2O$ .

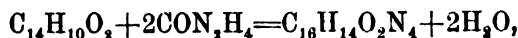
II. " 0,1349 " " 0,3217 " " 0,0634 "

III. " 0,1298 " 20,2cc. d'azoto misurati a 5°,5 e 768,3mm.

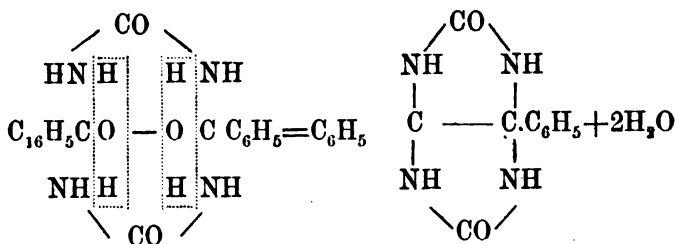
In 100 parti;

	trovato			calcolato
	I.	II.	III.	
C	65,08	65,04	—	65,30
H	5,69*	5,22*	—	4,76
N	—	—	19,14	19,05

La nuova ureina risulta dalla combinazione di una molecola di benzile e di due molecole di urea, con eliminazione d'acqua:



probabilmente nel seguente modo:



Sarebbe quindi la *difenilacetilendiureina*, di costituzione analoga alla dimetilacetilendiureina di Franchimont e Klobbie.

La sostanza pura è bianchissima, possiede uno splendore serico ed al microscopio appare costituita da sottilissimi fili. A 310° non fonde, e riscaldata sulla lamina di platino svolge fumi bianchi prima di fondere in una massa bruna. È insolubile nell'acqua e nel benzolo, si scioglie facilmente nell'acido acetico glaciale bollente, poco nell'alcool caldo, dal quale per raffreddamento, si separa in forma di sottili aghetti. È solubile nell'acido solforico concentrato o per aggiunta d'acqua la sostanza si precipita inalterata. Come la formola lo mostra, questa sostanza non può dare sali; non si scioglie

(\*) La sostanza trattiene molto tenacemente l'acqua, malgrado un prolungato essiccamento.

nei liquidi alcalini, e con la soluzione ammoniacale di nitrato d'argento dà un precipitato nerastro, costituito in gran parte d'argento ridotto. Per dimostrare che nella molecola di questa sostanza sono contenuti quattro immini, non mi restava quindi che vedere se fosse capace di dare derivati acetilici.

Vennero riscaldati a 140° in tubo chiuso, per otto ore, 1 grammo della diureina, 2 grammi di acetato sodico fuso con 10 grammi di anidride acetica. Aprendo il tubo, non si nota veruna pressione, ed il contenuto di esso è costituito da una massa cristallina, impregnata di un liquido giallo bruno, che venne versata in molta acqua, netraulizzando poi la maggior parte dell'acido acetico con carbonato sodico. La massa bruna, che si separa in tal modo, venne disciolta in poco acido acetico al 50%, bollita lungamente con carbone animale e filtrata. Dal liquido che passa, debolmente colorato in giallo, per raffreddamento si separa una polvere cristallina giallognola, che venne disciolta in poco etere acetico bollente. Per raffreddamento si separano così cristallini aghiformi, che vennero purificati ripetendo per parecchie volte lo stesso trattamento. L'analisi della sostanza seccata a 100° diede i seguenti risultati che conducono alla formola:  $C_{16}H_{12}N_4O_2(C_2H_3O)$ :

I. gr. 0,1315 di sostanza diedero gr. 0,3078 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0630 di H<sub>2</sub>O.

II. „ 0,1525 „ „ 0,3568 „  
gr. 0,0696 di H<sub>2</sub>O.

III. „ 0,1493 „ „ cc. 18,7 d'azoto misurati a 10° e 760,4<sup>mm</sup>.

In 100 parti:

	trovato			calcolato
	I.	II.	III.	
C	63,83	63,80	—	63,50
H	5,32	5,06	—	4,76
N	—	—	15,00	14,81.

La sostanza è quindi una *diacetil-difenilacetilendiureina*. Quando è pura cristallizza in aghetti raggruppati a sfera debolmente dicroici, d'un colore bianco-violetto; è insolubile nell'acqua, poco nell'alcool e le soluzioni nell'acido acetico e nell'etere acetico, per



la diureina primitiva ed il derivato diacetilico sono quasi insolubili a freddo nell'acido acetico e nel fenolo, nella naftalina fu sa ecc., ciò che non mi ha permesso di determinare il loro peso molecolare col metodo di Raoult.

Da un tentativo fatto però, pare che il prodotto di scissione del diacetilderivato non addizioni bromo, ciò che escluderebbe la presenza di un doppio legame e parlerebbe in favore di una formola più complessa. Con ulteriori ricerche mi riservo di chiarire la questione.

Questo modo di scindersi del derivato diacetilico mostra che i due acetili, in modo analogo ai due residui nitrici nella dimetilacetilendinitroureina di Franchimont e Klobbie, sono attaccati a due atomi d'azoto appartenenti ad uno stesso residuo dell'urea, e che perciò alla diacetildifenilacetilendiureina spetta probabilmente la prima delle tre possibili formole di costituzione.

Padova, Istituto Chimico, 16 giugno 1889.

l'indolo

stata , si può molto tempo me proprietà armonia colla pi così inte-

la tendenza carbonio per scoperto da l'azione del analoghi al iridina nella

ietà; il me-presenza di si ottengono obabilità de-

vare nessun fare in se-

i della R. Ac.

guito; tuttavia se si tiene conto della analogia della reazione, la natura chinolica delle nuove basi acquista un alto grado di probabilità. Ammesso questo ed ammesso inoltre che il metilchetolo e lo scatolo, corpi eminentemente affini, si comportino egualmente in una medesima reazione, se ne deduce poi che, l'atomo di carbonio che entra nella molecola dell'indolo per trasformarne il nucleo pirrolico in nucleo piridico, va ad occupare appunto la posizione  $\beta$  nel derivato chinolinico che si forma. L'identità della reazione corrisponde dunque perfettamente alla identità di struttura molecolare, e questa relazione è tanto più notevole, in quanto che i fatti che condussero alle formole dell'indolo e del pirrolo sono tra loro rispettivamente indipendenti.

La trasformazione dei derivati dell'indolo in derivati della chinolina, a quanto sembra, effettuata ultimamente per un'altra via da E. Fischer ed A. Steche (1), pare del resto un fatto abbastanza comune il quale possa aver luogo in diverse circostanze. La trasformazione inversa è stata compiuta qualche anno fa da L. Hcffmann e W. Königs (2), i quali hanno ottenuto quantità considerevoli di indolo, facendo passare i vapori della tetraidrochinolina attraverso tubi roventi.

Invitato dal chiarissimo sig. dott. Ciamician ad istituire ricerche in questo senso, pubblico brevemente i risultati più importanti che ho ottenuto.

#### AZIONE DELL'ACIDO CLORIDRICO SUL METILCHETOLO.

L'acido cloridrico il quale resinifica leggermente il metilchetolo a temperatura ordinaria, agisce più intensamente a temperatura elevata, e dal prodotto della reazione si può isolare una sostanza basica, la quale ha la composizione di una metilchinolina.

Il metilchetolo venne rinchiuso a 4 gr. per volta con 20-25 c. c. di acido cloridrico concentrato in tubi di vetro, i quali furono riscaldati a 220-230° per 6-7 ore. All'apertura dei tubi si nota una leggerissima diminuzione di pressione; si riuniscono i prodotti delle diverse reazioni, si scaccia la maggior parte dell'acido cloridrico a bagnomaria, e si distilla in una corrente di vapore una piccola

(1) *Methylierung der Indole*, Berl. Berichte XX, 818.

(2) *Ibid.* XVI, 739.

quantità di metilchetolo inalterato e di un prodotto il quale odora di difenile. Alcalinizzando con potassa la soluzione acida distilla un prodotto basico che si purifica facendone il cloridrato, il quale, portato a forte concentrazione, si ridistilla poi di nuovo con potassa. Si ottiene così, in ragione del 15 %, circa del metilchetolo impiegato, una mescolanza contenente una forte quantità di anilina. Sono riuscito a separare completamente quest'ultima, facendo bollire il prodotto greggio con 4 volte il suo peso di acido acetico glaciale in un apparecchio a ricadere per circa 3 giorni. Distillato l'eccesso di acido acetico nel vuoto, si agginge acido solforico diluito e si estrae con etere l'acetanilide che si è formata. Rimane sciolta allo stato di solfato una nuova sostanza la quale bolle intorno a 250° ed ha un forte odore di chinolina; è una base terziaria giacchè con nitrito potassico ed acido solforico non dà un nitroso-derivato, e la sua soluzione cloridrica precipita con cloruro di platino e con cloruro di oro due bellissimi sali i quali, cristallizzati dall'acido cloridrico diluitissimo, vennero sottoposti all'analisi.

Pel cloroplatinato :

I. gr. 0,2208 di sostanza dettero gr. 0,2810 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0648 di H<sub>2</sub>O.

II. gr. 0,1799 " calcinati dettero gr. 0,0503 di Pt.

III. " 0,1201 " " " " 0,0337 di Pt.

IV. " 0,1416 " " " " 0,0396 di Pt.

In 100 parti :

	trovato				calcolato per (C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N.HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>
	I.	II.	III.	IV.	
C	34,71	—	—	—	34,51
H	3,26	—	—	—	2,88
Pt	—	27,95	28,05	27,96	27,96

Pel cloroaurato :

I. gr. 0,3399 di sostanza dettero gr. 0,3100 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0783 di H<sub>2</sub>O.

II. gr. 0,1633 " calcinati dettero gr. 0,0663 di Au.

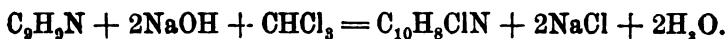
In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{10}H_9NHCl.AuCl_3$
	I.	II.	
C	24,86	—	24,88
H	2,55	—	2,08
Au	—	40,60	40,68

AZIONE DEL CLOROFORMIO SUL METILCHETOLO IN PRESENZA  
DI ALCOOLATO SODICO.

*Clorochinaldina.*

Le quantità ponderali delle sostanze che si adoperano in questa reazione, sono espresse dai pesi molecolari dei corpi reagenti secondo l'eguaglianza :



Io ho sempre operato con 15 gr. di metilchetolo per volta, sciogliendo un leggero eccesso della quantità corrispondente di sodio metallico in 165-175 c. c. di alcool assoluto ed in un palloncino munito di un apparecchio a ricadere. Quando tutto il sodio è disciolto ed il liquido si è raffreddato, si aggiunge il metilchetolo e si lascia cadere, per mezzo di un imbuto a rubinetto, il cloroformio a poco a poco. La reazione è violentissima ed ha luogo con una parziale resinificazione del prodotto, mentre si precipita il cloruro di sodio mano mano che va formandosi. Si termina la reazione bollendo per 15 minuti a bagno maria, si acidifica con acido solforico e si scaccia l'alcool con vapore acqueo. Si esaurisce poi la resina con acqua acidulata bollente ed il filtrato si agita ripetutamente con etere, per estrarre l'eccesso di metilchetolo rimasto inalterato; si aggiunge potassa, si estrae la base con etere e si distilla il prodotto in una corrente di vapore acqueo. La clorochinaldina la quale si solidifica subito nel tubo del refrigerante, si purifica poi trasformandola nel picrato e decomponendo quest'ultimo con potassa. La sostanza che si ottiene così leggermente colorata in roseo, si cristallizza dall'alcool diluito bollente. È una base molto debole, la quale si scioglie negli acidi e dà un cloroplatinato che cristallizza in aghetti giallo-aranciati. È quasi in-

solubile nell'acqua, solubilissima nell'alcool concentrato, nell'etere, e cristallizza dall'alcool diluito bollente in aghi bianchi, sottilissimi ed allungati i quali fondono a 71-72° e posseggono un marcatissimo odore chinolinico. Il picrato precipita in aghetti di un bel colore giallo, quando si aggiunge una soluzione alcoolica di acido picrico ad una soluzione alcoolica di clorochinaldina. È un sale pochissimo solubile a freddo e poco anche a caldo, riscaldato fonde intorno a 223° decomponendosi.

L'analisi della clorochinaldina ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,2153 di sostanza dettero gr. 0,5310 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0881 di H<sub>2</sub>O.

II. gr. 0,2059 " " gr. 0,1660 di AgCl.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> NCl
	I.	II.	
C	67,26	—	67,60
H	4,54	---	4,51
Cl	—	19,94	20,00

#### *Bromochinaldina.*

Il bromoformio agisce sul metilchetolo nello stesso modo come il cloroformio, ed il processo secondo il quale si ottiene così una bromochinaldina è esattamente lo stesso del precedente: dirò anzi che il medesimo metodo serve anche se si adopera lo scatolo in luogo del metilchetolo, e siccome tutti i picrati delle sostanze alogenate, che si ottengono così sono poco solubili, l'uso di questi sali dell'acido picrico costituisce un metodo prezioso per purificare tali prodotti.

La proprietà della bromochinaldina sono molto simili a quelle della clorochinaldina, solubile negli stessi solventi, cristallizza dall'alcool diluito bollente in aghi filiformi, bianchissimi, i quali fondono a 78° ed hanno dato all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,2877 di sostanza dettero gr. 0,5733 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1024 di H<sub>2</sub>O.

II. gr. 0,2105 " " gr. 0,1796 di AgBr.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{10}H_8NBr$
	I.	II.	
C	54,31	—	54,05
H	3,95	—	3,60
Br	—	36,30	36,04

Il picrato di bromochinaldina, precipitato dalla soluzione alcoolica della base e ben lavato con alcool, fonde in un liquido nero a 224-225°. Abbandonando sull'acido solforico delle soluzioni alcooliche sature a freddo della base, per qualche tempo, se ne ottengono dei cristalli bene sviluppati; questi vennero esaminati dal dott. L. Bucca il quale ha avuto la compiacenza di comunicarmi quanto segue :

Cristalli aciculari, costituiti quasi sempre esclusivamente dalle faccie del prisma (110) e dalla base, la quale è d'ordinario faccia di sfaldatura.

Sistema monoclinico. Costanti :

$$a:b:c = 0,90992:1:0,62391$$

$$\beta = 64^\circ. 31'. 33''.$$

Forme osservate: (110), (001), ( $\bar{1}11$ )

Angoli	Misurati	Calcolati
001. 110 . . . . .	70.° 35' . . . . .	70.° 34' 11"
110. $\bar{1}10$ . . . . .	78. 49 . . . . .	78. 41. 2.
001. $\bar{1}10$ . . . . .	50. 1 . . . . .	49. 56. 57.
$\bar{1}11$ . $\bar{1}10$ . . . . .	59. 24 . . . . .	59. 28. 51.

Questi cristalli hanno una sfaldatura perfetta secondo la base. Sono incolori, a doppia refrazione a due assi: la bisettrice acuta cade quasi perpendicolarmente al piano di base, e il piano degli assi è normale a quello di simmetria.

A differenza della clorochinaldina la quale cede il cloro con grande difficoltà, la bromochinaldina perde il bromo facilmente se viene riscaldata per 5-6 ore a 180° in tubi chiusi, con 7-8 volte il proprio peso di acido jolidrico concentrato ed alquanto fosforo amorfo. Io ho ottenuto così una base priva di bromo, di forte odore di chinaldina ed il cui picrato fondeva a 191°; di questa sostanza venne preparato un jodometilato fusibile a 195°, il quale

dà origine a contatto di una soluzione concentrata di potassa, a 100°, ad una colorazione rosso-carmina solubile nell'alcool, esattamente come Doebner e Miller (1) descrivono per lo jodometilato di chinaldina. Io non dubito punto che la base ridotta sia chinaldina, sebbene la mancanza di materiale mi abbia impedito di poterne fare una analisi.

AZIONE DEL CLOROFORMIO  
SULLO SCATOLO IN PRESENZA DI ALCOOLATO SODICO.

*Clorolepidina.*

L'azione del cloroformio e del bromoformio sullo scatolo, che è isomero col metilchetolo, dà origine a due nuove basi alogenate rispettivamente isomere colle precedenti ed a quelle molto affini nelle loro proprietà. La clorolepidina cristallizza in aghi filiformi setacei dall'alcool diluito bollente, fonde a 54-55°,2 e dà un picrato giallo pochissimo solubile, fusibile a 208-208°,5. Si scioglie nell'acido cloridrico e dalla soluzione il cloruro di oro precipita un cloroaurato pochissimo solubile a freddo, il quale può cristallizzare dalla soluzione cloridrica bollente e fonde a 163°,5-164°,5. È isomera colla clorolepidina ottenuta da Knorr (2) per mezzo dell'etere acetacetico, la quale fonde a 59° ed è essenzialmente diversa. Io ho preparato la clorolepidina di Knorr e ne ho confrontato i derivati coi corrispondenti della clorolepidina ottenuta da me; la diversità delle due serie, e specialmente il punto di fusione molto più elevato (di circa 74°) del picrato della mia base, dimostrano abbastanza l'isomeria delle due sostanze.

Una determinazione di cloro ha dato:  
gr. 0,2045 di sostanza dettero gr. 0,1626 di AgCl.

trovato	calcolate per $C_{10}N_8NCl$
Cl % 19,67	20,00

*Bromolepidina.*

Si ottiene col bromoformio e col metodo consueto nella quantità

(1) Berichte der deutschen. Chem. Gesellschaft XVI, 2469.

(2) Knorr, *Synthetische Versuche mit dem Acetessigester*. Liebig's Annalen 236. 97.



di circa il 10 % dello scatolo impiegato. Le sue proprietà sono analoghe a quelle delle altre basi, ha un odore nettamente chinolinico, si scioglie negli acidi, fonde a 58,5-59°,5 ed il suo picrato fonde a 214-215° decomponendosi.

Sottoposta all'analisi ha dato i seguenti risultati:

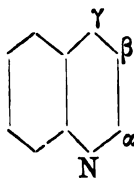
I. gr. 0,4229 di sostanza dettero gr. 0,8421 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1505 di H<sub>2</sub>O.

II. gr. 0,2284 " " gr. 0,1955 di Ag Br.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NBr
	I.	II.	
C	54,30	—	54,05
H	3,95	—	3,60
Br	—	36,03	36,04

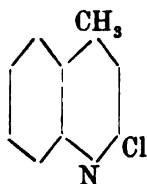
I fatti esposti dimostrano dunque che tanto l' $\alpha$ -metilindolo come il  $\beta$ -metilindolo si trasformano per azione del cloroformio e del bromoformio in basi alogenate, rispettivamente isomere tra di loro, le quali debbono considerarsi come derivati della chinolina. Rimane ora a decidere dove va l'atomo di carbonio che entra nella molecola dell'indolo. Ora, se non si vuole prendere in considerazione l'anello aromatico, il quale evidentemente non giuoca in queste reazioni, rimangono sostituibili nella chinolina tre posizioni differenti, la  $\alpha$ , la  $\beta$  e la  $\gamma$ :



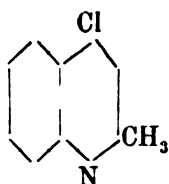
D'altra parte noi conosciamo adesso quattro clorometichinoline diverse: due sono quelle descritte da me e che si ottengono dai due  $\alpha$ - e  $\beta$ -metilindoli, una terza è quella di Knorr, e finalmente una quarta è quella che ultimamente M. Conrad ed L. Limpach (1) hanno ottenute dalla  $\gamma$ -ossichinaldina; essa è notevolmente diversa dalle prime tre, sia pel punto di fusione della base libera come

(1) Berl. Berichte XX, 953.

anche per quello del corrispondente picrato. Di queste due ultime clorometilchinoline la costituzione è nota; essa risulta dal modo col quale si ottengono le corrispondenti ossimetilchinoline, ed è spressa dalle seguenti formole:

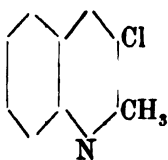


Clorolepidina di Knorr

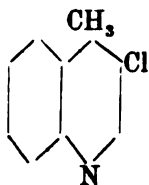


Clorochinaldina di Conrad e Limpach

Amnesso che la reazione per la quale il metilchetolo e lo scatolo si trasformano in clorometilchinoline sia sostanzialmente la stessa, si vede subito che l'atomo di carbonio che entra col cloro non può andare nella posizione  $\alpha$ , giacchè allora dovrebbero esistere tre  $\alpha$ -clorometilchinoline, le mie due cioè e quella di Knorr, ciò che è impossibile; ma il cloro non può occupare, nelle due clorobasi che ho descritto nemmeno, e per la medesima ragione, la posizione  $\gamma$ , giacchè una delle mie due clorometilchinoline almeno dovrebbe coincidere con quella di Conrad e Limpach, ciò che non è. Ne deriva che l'atomo di carbonio che porta l'alogeno deve entrare nella molecola dell'indolo al posto del doppio legame, per dare origine così ad un derivato  $\beta$  della chinolina. Alle nuove sostanze spetta pertanto la costituzione seguente:



Clorochinaldina dal metilchetolo



Clorolepidina dallo scatolo

## Sulla trasformazione del pirrolo in tetrametilendiammina.

Nota di GIACOMO CIAMICIAN.

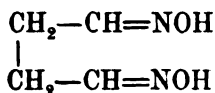
Lo studio del comportamento chimico del pirrolo e delle sue svariate metamorfosi ha raggiunto in questi ultimi anni uno sviluppo così notevole, che il gruppo delle sostanze pirroliche è diventato uno dei più interessanti della chimica organica. Malgrado il numero assai rilevante di osservazioni, che in breve volger d'anni si sono accumulate sopra questo argomento, la chimica del pirrolo è tutt'altro che esaurita, sebbene possa dirsi che, essendo stabiliti caratteri chimici fondamentali di questa classe di corpi, il lavoro che resta a compiersi è per la maggior parte un lavoro di dettaglio diretto a colmare le lacune che sono rimaste nel sistema. È stata perciò per me una gradita sorpresa l'accorgermi, che una ricerca, destinata a delucidare un punto rimasto oscuro in uno dei lavori pubblicati assieme a Dennstedt nel primo periodo dei miei studi sul pirrolo, sia diventata una delle più interessanti, perchè illustra una metamorfosi del pirrolo, che non ha riscontro fra quelle che si conoscono presentemente.

Nel 1884 (1) Dennstedt ed io avevamo osservato, che il pirrolo può formare coll'idrossilamina un composto solido, fusibile a 173°, al quale avevamo attribuito la formola :



che realmente esprime la sua composizione e la sua grandezza molecolare.

Nella mia Monografia sul pirrolo ed i suoi derivati io ho fatto poi notare che la pirrolidrosilamina potrebbe essere considerata, come la diossima dell'aldeide succinica (2):



Per risolvere la questione io ho ripreso, in collaborazione col

(1) Gazz. chim. 14, 156.

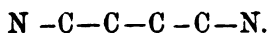
(2) Memoria della R. Acc. L. (4) vol. IV, pag. 292 (1888).

dott. Zanetti, lo studio di questo composto e dalle nostre esperienze risulta che la mia supposizione corrisponde assai bene ai nuovi fatti. Su questi noi pubblicheremo durante le vacanze accademiche un'estesa relazione, mentre in questa Nota io mi limiterò ad accennare, senza alcun dettaglio sperimentale, alle nuove relazioni che essi determinano.

Il fatto fondamentale è la trasformazione della *pirrolidrossilammina* in *tetrametilendiammina*, che si compie per riduzione della prima con sodio ed alcool assoluto. Questo interessante alcaloide, che sotto il nome di *putrescina* fa parte delle ptomaine della putrefazione (1), è stato ottenuto dal Ladenburg per riduzione del cianuro d'etilene ed è stato poi da questo valentissimo chimico trasformato in quella base, che Magnaghi ed io abbiamo chiamato *pirrolidina*.

L'identità della base proveniente dalla *pirrolidrossilammina* colla *tetrametilendiammina* è provata dal punto d'ebollizione, che noi abbiamo trovato a 158-159°, mentre Ladenburg dà 158-160° (2), dal punto di fusione del derivato benzoilico, che secondo le nostre esperienze fonde a 178° (il punto di fusione dato da Udránszki e Baumann è 176-177°) (3), e dalla diretta comparazione della forma cristallina del cloroplatinato e del picrato della base da noi ottenuta, con la forma cristallina dei corrispondenti derivati della *tetrametilendiammina*, eseguita gentilmente dal dott. G. B. Negri. Il prof. Ladenburg ebbe la somma cortesia di inviarci un campione di cloridrato della *diammina* da lui preparata, e noi siamo lieti di ringraziarlo pubblicamente. Per ultimo abbiamo trasformato il cloridrato della base ottenuta dalla *pirrolidrossilammina* in *pirrolidina*, il di cui cloroaurato è in tutto identico a quello descritto da Ciamician e Magnaghi, e fonde a 205-206° con decomposizione.

La trasformazione della *pirrolidrossilammina* in *tetrametilendiammina*, dimostra, che la prima deve contenere la catena di atomi fondamentale:



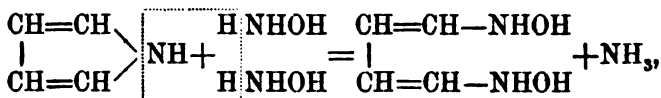
Ora se si tiene conto delle proprietà della sostanza in questione

(1) Berl. Ber. 21,2938.

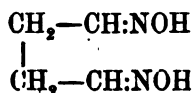
(2) Berl. Ber. 19,780.

(3) Berl. Ber. 21,2938.

e della sua formazione dal pirrolo, si può ammettere che questo reagisca su due molecole di idrossilammina con eliminazione d'ammoniaca:



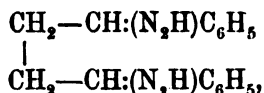
e che il prodotto che potrebbe formarsi in principio, passi alla forma più stabile:



che è quella della diossima dell'aldeide succinica.

La pirrolidrossilammina somiglia per le sue proprietà alquanto alle gliosime, si scioglie negli alcali, reagisce coll'anidride acetica e sviluppa con acido nitroso protossido d'azoto.

Scaldata con fenilidrazina dà un diidrazone, seguendo in ciò la reazione di F. Just (1), per la quale molte ossime si trasformano in idrazoni per diretta azione della fenilidrazina. L'idrazone derivante dalla pirrolidrossilammina sarebbe, secondo le vedute accennate, quello dell'aldeide succinica:



alla cui composizione corrisponde realmente il prodotto da noi ottenuto, che fonde a 124-125°.

### Sui due bijoduri di acetilene; di E. PATERNÒ ed A. PERATONER.

1. Il primo ad accennare alla possibilità della esistenza di isomeri nello spazio è stato uno di noi, che fin dal 1869 (2) occupan-

(1) Berl. Ber. 12,1905.

(2) Giornale di Scienze Naturali ed Economiche, Vol. V, 1869.

dosi di studi intorno ai casi di isomeria dei derivati clorurati dell'etano, dopo aver provato che i vari composti  $C_2HCl_5$ , fino allora descritti come isomeri, non erano che uno stesso corpo, così scriveva: " Questo risultato non è privo di una certa importanza. Infatti uno dei principali fondamenti della teoria della costituzione dei composti organici basata sull'atomicità degli elementi ed in particolar modo sulla nozione della tetratomicità del carbonio, è quello che le quattro valenze dell'atomo del carbonio hanno funzioni chimiche identiche, cosicchè non è possibile se non che l'esistenza di un solo cloruro di metile, di un solo alcool metilico ecc. ecc. Ora l'esistenza d'isomeri per composti della formola  $C_2HCl_5$ , non può spiegarsi senza rinunciare all'idea dell'equivalenza delle quattro affinità dell'atomo di carbonio. E questo era il solo esempio fin'ora conosciuto che si opponesse a tale idea generalmente adottata; giacchè *tre isomeri*  $C_2H_4Br_2$ , posto che realmente esistano, *si spiegano facilmente*, senza bisogno di ammettere una differenza tra le quattro affinità dell'atomo del carbonio, come crede Butlerow (1), *quando si suppongano le quattro valenze dell'atomo di questo elemento disposte nel senso dei quattro angoli del tetraedro regolare*; allora la prima modificazione avrebbe i due atomi di bromo (o altro gruppo monovalente qualsiasi) connessi allo stesso atomo di carbonio; mentre nelle *due altre modificazioni ciascuno dei due atomi di bromo sarebbe legato con un atomo di carbonio diverso, colla sola differenza che in uno dei casi i due atomi di bromo sarebbero disposti simmetricamente nell'altro no.* »

È quindi naturale che la nuova ed attiva fase, in cui questi concetti dell'isomeria nello spazio sono entrati da un pajo d'anni per opera principalmente del Wislicenus e del V. Meyer, abbia fatto nascere anche a noi il desiderio di sottoporre ad attento esame un problema che dopo circa un ventennio di rapidissimo progresso della chimica del carbonio non presenta più quell'apparenza di poca maturità che aveva nel 1869. E siccome la risoluzione di problemi d'isomeria è un argomento molto più difficile di quello che sembri a prima vista quando si vogliono trarre delle conseguenze che riflettano la posizione relativa degli atomi nello spazio, potendo

(1) Butlerow, Lehrbuch. d. org. Chem. p. 196.

le diverse proprietà fisiche e fino ad un certo punto anche il comportamento chimico di due composti della stessa costituzione sempre trovare la loro ragione di essere in numerose altre cause, così abbiamo creduto opera sopra ogni altra utile quella di rivolgere la nostra attenzione ai casi più semplici, i quali se incontrano maggiore difficoltà sperimentale, possono essere dall'altro lato fecondi di risultati più decisivi. Fra i composti in questi ultimi anni presi in considerazione per comprovare l'esistenza d'isomeri nello spazio senza dubbio i più semplici sono i bijoduri di acetilene preparati dal Sabanejeff (1), e sulla cui esistenza, non messa menomamente in dubbio, non poco si fonda il Wislicenus (2) nello svolgimento dei suoi concetti teorici; e però noi abbiamo creduto non privo d'interesse di studiare attentamente questi due joduri. Nè ci siamo preoccupati dal fatto che il Wislicenus nella sua memoria dice che nel suo Laboratorio erano in corso delle esperienze su questo argomento, sia perchè in casi di tanta importanza, che gli stessi fatti siano confermati da più sperimentatori è cosa molto utile, sia perchè mentre il Wislicenus afferma che esistono senza dubbio due diversi diiodoetileni simmetrici, a noi è sembrato che la formazione di due bijoduri isomeri per l'azione del jodio sull'acetilene non poteva a priori considerarsi come la prova dell'esistenza di due isomeri  $\text{CHI}=\text{CHI}$ , dapoichè è sempre possibile che pur formandosi per l'addizione dell'acetilene col jodio un solo composto di tale struttura, esso dia origine alla contemporanea formazione di un isomero non simmetrico sciudendosi in  $\text{CH}\equiv\text{CI}$  ed  $\text{HI}$ , che, ritornando a combinarsi, possono benissimo formare l'altro isomero  $\text{CH}_2=\text{CI}_2$ ; come non può a priori escludersi la possibilità che nell'azione del jodio sull'acetilene si formi direttamente e per semplice sostituzione  $\text{CH}\equiv\text{CI}$ , dal quale possono sempre prodursi due isomeri per l'addizione di  $\text{HI}$ , senza però che questi due isomeri siano da considerarsi come isomeri nello spazio. Nè da questo punto di vista maggiore importanza per provare l'esistenza d'isomeri nello spazio può darsi alla formazione dei due tetrabromuri di pirrolilene (3), di piperilene (4) o di diallile (5) osservati nella combinazione del bromo

(1) Annalen der Chem. u. Ph. 178, 122.

(2) Wislicenus, Ueber die räumliche Anordnung der At. Leipzig. 1887. p. 27.

(3) Ciamician e Magnaghi, Gazz. 16, 212; Ciamician e Magnanini Gazz. 18, 72.

(4) Hoffmann Berichte 14, 659; Magnanini. Gazz. Chim. 16, 391.

(5) Ciamician e Anderlini Gazz. chim. 19, 432.

coi corrispondenti idrocarburi, dapoichè finchè con esperienze dirette non sia provata la struttura di questi tetrabromuri, è sempre legittima la supposizione che uno dei due isomeri risulti dall'addizione di HBr ad un prodotto di sostituzione come che sia nella reazione formato; nè noi sappiamo che i chimici che hanno studiato questi tetrabromuri siansi occupati ad indagarne l'intima loro costituzione.

Ed ora che abbiamo indicato la ragione e lo scopo del nostro lavoro, passeremo ad esporre le esperienze fatte ed i risultati ottenuti; che se finora non possiamo dire essere riusciti a risolvere il problema propostoci, ciò servirà a provare con quanta cautela bisogna procedere nell'interpretazione e nell'esame dei fatti per potere venire a delle conseguenze indiscutibili.

2. *Preparazione dell'acetilene.* L'acetilene necessario in queste ricerche fu preparato seguendo le indicazioni di Sabanejeff con qualche piccola modificazione. Per ogni operazione abbiamo fatto cadere goccia a goccia gr. 50 di bibromuro d'etilene in una soluzione riscaldata a b.m. di 100 gr. d'idrato potassico in 250 di alcool al 95 %. Il gaz che si svolgeva si faceva passare attraverso un'altra soluzione concentrata di potassa alcoolica bollente, poscia attraverso due boccie di lavaggio contenenti acido acetico per trattenere il bromuro di vinile, e quindi si raccoglieva in 3 bocce di Woulff, contenenti soluzione ammoniacale di cloruro ramoso. L'acetiluro di rame così ottenuto, lavato rapidamente, si decomponeva poi con acido cloridrico concentrato per riottenere l'acetilene puro: la decomposizione si faceva a freddo, e soltanto dopo che l'acetiluro era tutto disciolto, si scaldava blandamente. Il gas, prima di adoperarlo si lavava con soluzione diluita di potassa e con acido acetico.

Da 100 gr. di bromuro d'etilene si ottengono in questo modo circa 8 litri di acetilene (60 % della teoria).

Risultando dalle esperienze di Zeisel (1) che nella decomposizione dell'acetiluro di rame con acido cloridrico concentrato una parte dell'acetilene si combina sempre ad HCl per formare cloruro di vinile, abbiamo prima d'ogni altro voluto assicurarci, se il cloruro di vinile ed anche il bromuro si combinano al jodio, come si com-

(1) Zeisel, Annalen 191, 368.



binano al cloro ed al bromo. A questo scopo in una prima esperienza si fecero gorgogliare gr. 20 di cloruro di vinile perfettamente puro in 50 gr. di acido acetico glaciale contenente 50 gr. di jodio; il cloruro fu completamente assorbito, ma non si combinò punto col jodio, nemmeno dopo 6 mesi di abbandono alla temperatura ordinaria ed alla luce diffusa. Un'altra esperienza simile fu fatta con bromuro di vinile, ma nemmeno in questo caso si ebbe combinazione.

3. *Preparazione dei joduri di acetilene.* Sabanejeff facendo passare lentamente l'acetilene sul jodio in presenza di alcool assoluto ed agitando continuamente ottenne due joduri di acetilene, uno solido cristallizzato in aghi incolori fusibili a 73°, e bollente secondo Plimpton (1) a 192°, l'altro liquido che si solidificava ad alcuni gradi sotto 0°, oltre ad un joduro molto volatile, di odore grato, che per la piccola quantità non potè essere studiato.

Noi modificando in diverso modo la maniera di operare siamo riusciti ad ottenere l'uno o l'altro dei joduri esclusivamente ed a provare che nell'azione del jodio sull'acetilene si forma anche l'acetilene monojodurato  $\text{CH}\equiv\text{CJ}$ .

Siccome nella preparazione dei joduri di acetilene, nelle varie condizioni in cui abbiamo operato, l'acetilene non è mai completamente assorbito, così abbiamo sempre avuto cura di raccogliere l'acetilene, che sarebbe sfuggito, in soluzione ammoniacale di cloruro ramoso. Le esperienze fatte sono state numerose.

Abbiamo in principio fatto passare lentamente e per circa una settimana dell'acetilene in due palloncini contenenti ciascuno 5 gr. di jodio in 50 gr. di acido acetico. Dopo un paio di giorni nel primo palloncino cominciarono a deporsi degli aghi, e si sospese l'operazione, quando tutto il jodio fu sparito e trasformato in una massa di questi aghi. Nel secondo palloncino invece, non ostante che la quantità di acetilene assorbito dal primo non fosse che una piccola frazione di quello che vi gorgogliava, non si ottennero dei cristalli, e la soluzione acetica separata dal jodio e precipitata con acqua, dopo trattamento con carbonato sodico e poscia con potassa diluita, non ci fornì che piccole quantità di un olio misto a pochi cristallini. Questo diverso comportamento ci sembrò strano e ci fece

(1) Chem. Society 41, 392.

in principio sospettare che la formazione dei cristalli nel primo pallone non fosse dovuta all'acetilene, ma al cloruro di vinile; però le esperienze fatte allo scopo, e che abbiamo precedentemente accennato, ci allontanarono questo sospetto, provato anche insussistente dal fatto che i cristalli formati nel primo palloncino erano di joduro di acetilene. Fermandoci al prodotto del primo palloncino dobbiamo intanto subito notare che l'acido acetico decantato dai cristalli, per aggiunta di acqua, diede un'abbondante quantità di olio, che decolorato, si solidificò in massima parte per l'aggiunta di un cristallino del joduro solido prima depostosi.

In una seconda esperienza s'impiegarono gr. 100 di jodio distribuiti in 5 palloncini, con 50 gr. di acido acetico glaciale per palloncino, e si fece passare per circa 60 ore la corrente di acetilene; l'acetilene che non prendeva parte alla reazione, prima di trasformarlo nuovamente in acetiluro di rame, si faceva attraversare una boccia contenente alcool assoluto; man mano che il jodio andava sparando si distaccavano le bocce, e si abbandonavano a se stesse per alcuni giorni, con che la soluzione andava sempre più perdendo di colore, poscia si decantava la soluzione acetica dai cristalli, che lavati con acqua e poi con potassa diluita pesarono gr. 17.

La soluzione acetica fu precipitata con acqua e neutralizzata con carbonato sodico, la massa semifluida separatasi fu lavata con potassa diluita riscaldando leggermente a b. m. e poscia, ottenuta solida pel raffreddamento, fu spremuta tra carte per separarla da tracce di sostanza oleosa; pesava 60 gr. Cosicché da 100 gr. di jodio furono ottenuti circa 80 gr. di bijoduro di acetilene solido.

Risulta adunque che, nelle condizioni nelle quali noi abbiamo operato, si forma il solo bijoduro di acetilene solido, e se si forma il liquido è in così piccola quantità da non poterlo separare. Dobbiamo pure aggiungere che dall'alcool, per il quale passava l'acetilene dopo averlo agito sul jodio, non abbiamo potuto in queste prime esperienze separare la sostanza volatile, di cui fa cenno il Sabanejeff.

Abbiamo allora ripetuto la preparazione mettendoci nelle stesse condizioni del Sabanejeff, cioè sostituendo l'alcool all'acido acetico ed impiegando 100 gr. di jodio distribuiti anche questa volta in 5 palloncini e aggiunti per ogni palloncino di 15 gr. di alcool assoluto. Dopo 12 ore di passaggio della corrente d'acetilene, agitando continuamente con un'apposita disposizione dell'apparecchio,

il jodio era completamente sparito e nei palloncini si erano depositi abbondanti cristalli. I cristalli raccolti sopra un filtro, lavati prima con alcool e poi con acqua e decolorati con potassa diluita, pesavano gr. 56.

L'alcool precipitò per l'aggiunta d'acqua un miscuglio di olio e sostanza solida, che, dopo decolorazione, raccolta e spremuta tra carte fornì altri 10 gr. di sostanza solida. Le carte furono estratte con etere, il quale, distillato, lasciò un residuo del peso di 10 gr., costituito da un olio imbrattato solo da qualche cristallo.

Guidati dal concetto che la formazione di uno dei due joduri di acetilene potesse essere dovuta alla presenza di acido jodidrico, abbiamo voluto fare delle esperienze operando in presenza di acido jodico per eliminare l'acido jodidrico appena formatosi, nel caso in cui realmente prendesse origine.

Per assicurarci anzitutto se il miscuglio di acido jodico e di jodio, avesse azione sull'alcool abbiamo abbandonato a se stesso un palloncino contenente gr. 10 di jodio, gr. 10 di ac. jodico e c.c. 15 di alcool. Il jodio dopo due mesi non era ancora sparito e l'acido jodico ricavato di nuovo pesava circa 10 gr.

Abbiamo quindi distribuito in 10 palloncini un miscuglio ben polverizzato di gr. 100 di jodio e gr. 100 di acido iodico, aggiungendo per palloncino da 10-15 c.c. di alcool assoluto (o di acido acetico glaciale in qualche esperienza preliminare). Agitando continuamente e fortemente per mezzo del congegno sopraindicato (tavola mobile orizzontalmente) si fece passare per circa 34 ore una corrente di acetilene. L'iodio dopo questo tempo non era ancora completamente sparito, nè si era osservata la solita formazione di cristalli; ma non pertanto si filtrò, si lavò una o due volte con poco alcool, e si precipitò con acqua. Si depose subito un olio denso, bruno che diventò giallognolo lavato con potassa, e pesava più di gr. 60. Dalle acque torbide separate dall'olio si deposero col tempo dei cristalli gialli, che a prima vista credemmo fossero di jodofornio, ma che abbiamo riconosciuto in seguito per bijoduro di acetilene solido e che ascendevano a qualche grammo a pena.

Abbiamo in seguito ripetuto altre tre jodurazioni in presenza di acido jodico, però adoperandone in maggior quantità. In una abbiamo impiegato 25 gr. di iodio divisi in 5 palloncini e mischiati col doppio peso di acido jodico. Si ebbe lo scoloramento completo

in circa 10 giorni, dopo il passaggio di 45 ore di acetilene. Si ottenne il solo joduro liquido senza tracce di solido. In un'altra preparazione adoperando gr. 100 di iodio con 200 di acido jodico diviso in 10 palloncini si ebbe l'azione completa dopo circa 60 ore di corrente di acetilene, ed anche questa volta si ebbe il solo joduro liquido, senza tracce del solido. Nell'ultima finalmente, sempre ottenendo gli stessi risultati, s'impiegarono 30 gr. di jodio e 60 di acido jodico in 10 palloncini e si fece passare per circa 18 ore la corrente di acetilene.

Finalmente dobbiamo accennare pure che abbiamo fatto un tentativo di jodurazione dell'acetilene in presenza di ossido giallo di mercurio; senza però ottenere buoni risultati.

Riepilogando adunque, per ciò che concerne i metodi di preparazione, possiamo concludere che jodurando l'acetilene in soluzione acetica si forma esclusivamente il bijoduro solido, che operando secondo Sabanejeff si forma in grande quantità lo stesso bijoduro solido con piccolissima quantità del liquido, che non si riesce però ad avere puro, e che operando in presenza di *un eccesso* di acido jodico si ottiene esclusivamente il joduro liquido. Come ci risulta poi da altre esperienze, la jodurazione avviene relativamente in minor tempo, quando si impiegano piccole quantità, perchè sembra che un eccesso di acetilene sia utile per la rapidità della reazione. — Nella jodurazione con acido jodico si forma pure in notevoli proporzioni l'acetilene monojodurato, come passeremo or ora ad esporre. Per la corrente rapida di acetilene però la quantità di questo monojoduro diminuisce di molto.

4. *Acetilene monojodurato.* Sabanejeff precipitando con acqua l'alcool, attraverso il quale faceva gorgogliare l'acetilene dopo l'azione sul jodio, ottenne piccole quantità di un olio volatilissimo che non potè ulteriormente studiare per la troppa esigua quantità. Anche noi, nella preparazione del bijoduro di acetilene secondo Sabanejeff, abbiamo ottenuto questa sostanza, ma in quantità così piccola che non si riuscì di separarla per aggiunta di acqua dell'alcool, in cui era disciolta; se però si distilla l'alcool, tutta la nuova sostanza passa con le prime porzioni ed è allora facile per l'aggiunta d'acqua separarla sotto forma di un olio pesante. La quantità però che in queste condizioni se ne forma è veramente piccolissima. In maggior copia se ne ottiene operando la jodurazione

in presenza di acido jodico, e non solo se ne rinviene nell'alcool che diremo di lavaggio, ma bensì la maggior quantità se ne ricava sottoponendo direttamente alla distillazione a b.m. il prodotto greggio della reazione e precipitando con acqua.

Questa sostanza oleosa volatile è l'acetilene monoiodurato, come provano le seguenti determinazioni:

I. gr. 0,0690 di sostanza riscaldata con nitrato d'argento ed acido nitrico in tubo chiuso secondo Carius, fornirono gr. 0,1075 di AgI.

II. gr. 0,1413 di sostanza fornirono gr. 0,2107 di AgI e gr. 0,0044 di Ag.

III. gr. 0,1656 di sostanza fornirono gr. 0,2486 di AgI e gr. 0,0037 di Ag.

Cioè in 100 parti:

	trovato			calcolato per C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> I
	I.	II.	III.	
Jodio	84,20	83,66	83,81	83,55

Il prodotto della determinazione I proveniva, per distillazione frazionata, dal prodotto greggio della reazione prima lavato con potassa, quella della II fu ricavato dall'alcool di lavaggio, il III direttamente per distillazione a b.m. del prodotto dei palloncini.

L'acetilene monoiodurato è un liquido di odore etereo, grato, più pesante dell'acqua, e bolle a 29-32° alla pressione ordinaria, Il Sabanejeff (1) per analogia venne a stabilire verso i 40° il punto d'ebollizione del jodo-acetilene, allora sconosciuto, temperatura non molto distante da quella, alla quale bolle il nostro monoioduro. Non si solidifica in un miscuglio di sale e neve.

Chiuso in bollicina e riscaldato al di sopra del suo punto di ebollizione, si decompone con una piccola detonazione fornendo carbone, che si deposita sulle pareti, ed acido jodidrico, che all'apertura della bolla spande densi fumi.

Si combina al cloruro ramoso per fornire un composto in fiocchi rossi corrispondente a quello che dà l'acetilene.

L'acetilene monoiodurato in soluzione acetica si combina colla

(1) Annalen 216, 247.

maggior facilità all'acido jodidrico e fornisce del bijoduro di acetilene solido.

5. *Bijoduro d'acetilene solido*. Questo composto, già descritto dal Sabanejew e studiato anche da altri chimici, come abbiamo precedentemente detto, è prodotto principale se non esclusivo dell'azione dell'acetilene sul jodio in presenza di alcool o di acido acetico. Si presenta, in magnifici cristalli aghiformi, spesso lunghi parecchi centimetri, incolori e che non possono polverizzarsi per la loro duttilità, è di odore pungente e caratteristico, che rammenta il jodoformio. È insolubile nell'acqua, solubile mediocrementemente nell'alcool, nell'etere, nella benzina e nell'acido acetico a freddo, molto più a caldo. Il suo punto di fusione è situato a  $71^{\circ}$ ; è facilmente volatile col vapor d'acqua, però alla pressione ordinaria non può distillarsi senza notevole scomposizione, mentre Plimpton (1) dice che bolle a  $192^{\circ}$  senza alterazione.

Ne abbiamo determinato il peso molecolare col metodo di Raoult in soluzione acetica. I risultati ottenuti sono stati i seguenti:

Sostanza %	Abb.to term.	Coeff.	Abb. molec.
2,16	0°,31	0,143	39,89
4,39	0°,61	0,139	38,78

Non vi ha adunque dubbio sulla formola di questo composto.

6. *Ioduro liquido*. Si forma questo composto senza traccia di quello solido e soltanto mischiato a piccole proporzioni di acetilene monoiodurato, operando la iodurazione dell'acetilene in presenza d'un eccesso d'acido jodico (2 p. di acido jodico per 1 p. di jodio); se l'acido jodico non è in eccesso, si forma contemporaneamente il bijoduro solido.

La purificazione di questo composto è molto difficile per la sua grande alterabilità. La sostanza oleosa greggia separata dall'acido jodico e precipitata con acqua è sempre colorata più o meno intensamente per la presenza di jodio; dopo esser stata lavata con potassa diluita è perfettamente incolore, ma basta separarla dalla potassa, perchè torni a colorarsi in giallo o rossobruno anche conservandola nell'oscurità. Già per lo scaldamento a b. m. si altera, cosicchè per analizzarla abbiamo preferito eliminare il mo-

(1) l. c.

nojoduro abbandonando il prodotto greggio della reazione, lavato e scolorato, nel vuoto della macchina pneumatica. Distillando col vapor d'acqua si altera profondamente, e quello distillato non ha più l'istessa composizione.

Abbiamo fatto diverse analisi di questo joduro i cui risultati sono i seguenti:

I g. 0,2068 di joduro liquido, preparato in presenza di acido jodico ed in soluzione acetica e distillato col vapor d'acqua fornirono gr. 0,3235 di AgI e gr. 0,007 di Ag.

II gr. 0,3720 di joduro preparato come precedentemente, ma in soluzione alcoolica e senza essere stato distillato, fornirono gr. 0,5427 di Ag I e gr. 0,0095 di Ag.

III a) gr. 0,4035 di joduro purificato per semplice lavaggio e asciugato nel vuoto fornirono gr. 0,6112 di Ag I e gr. 0,0074 di Ag.

b) gr. 0,4748 del joduro precedente fornirono gr. 0,2336 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1004 di H<sub>2</sub>O.

IV a) gr. 0,4262 di altra preparazione fornirono gr. 0,5880 di AgI e gr. 0,0257 di Ag,

b) gr. 0,9810 fornirono gr. 0,5613 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,2116 di H<sub>2</sub>O.

Il prodotto dell'analisi I era stato distillato col vapor d'acqua e conteneva del bijoduro solido, quello delle altre determinazioni era stato prima lavato rapidamente con potassa diluita, poi abbandonato nel vuoto ed asciugato sopra CaCl<sub>2</sub> fuso evitando il contatto dell'aria.

Da questi numeri si calcola :

	I	II	III	IV
Iodio %	88,43	81,82	84,01	81,63
Carbonio %	—	—	13,41	15,61
Idrogeno %	—	—	2,38	2,39
			99,80	99,63

Mentre per la formola C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>I<sub>2</sub> si richiede:

Iodio	90,71 %
Carbonio	8,57 %
Idrogeno	0,71 %

Queste analisi, come si vede, si allontanano molto da quanto richiede la formola  $C_2H_2I_2$ , e si avvicinano invece notevolmente alla composizione  $C_4H_4I_2$ , per la quale si calcola:

Iodio	83,00
Carbonio	15,68
Idrogeno	1,30

ma pur tuttavia noi, in considerazione dell'impossibilità di avere il prodotto puro, non verremo a nessuna conseguenza ed osserveremo soltanto che, se il Sabanejew ha ottenuto numeri migliori, ciò proviene senza dubbio dal fatto che egli ebbe ad analizzare il bijoduro solido, tenuto liquido da tracce di quello liquido, come noi (analisi I) abbiamo ottenuto risultati diversi analizzando il prodotto distillato col vapor d'acqua ed in gran parte trasformato.

Abbiamo anche determinato il peso molecolare del nostro joduro in soluzione acetica col metodo di Raoult, ed ecco i risultati ottenuti:

Concentrazione	Abbass. term.	Coefficiente	Abb. molecolare	
			per $C_2H_2I_2$	$C_4H_4I_2$
1,79	0°,290	0,162	45,20	49,572
3,49	0°,475	0,136	37,94	41,616
10,14	1°,190	0,117	32,64	35,802

Questo joduro di acetilene, come abbiamo già detto, è un liquido incolore, che si altera rapidamente all'aria ed alla luce colorandosi in bruno; ha un odore grato caratteristico, molto diverso di quello del joduro solido, e che in piccola quantità rammenta l'odor di viola: è insolubile in acqua, solubile nell'alcool, l'etere, la benzina, l'acido acetico; scioglie notevolmente il joduro di acetilene solido, e raffreddando la soluzione quello si depono in cristalli che sono delle lamine esagonali spesse, assai diverse nell'apparenza dagli aghi che si ottengono dalle soluzioni in alcool od in acido acetico.

Alla distillazione entra in ebollizione a 160-165° e si altera profondamente; a bassa pressione distilla in parte, e dal vapor d'acqua è trasportato; però in quest'ultimo caso specialmente si



trasforma nel joduro solido, sicchè ripetendo parecchie volte la distillazione col vapor d'acqua si può trasformare completamente il joduro liquido nel bijoduro di acetilene solido; una porzione del joduro liquido, riscaldata a ricadere per 4 ore con acqua, depose del jodio, formò acido jodidrico e sparì completamente trasformandosi in bijoduro solido.

Mentre che Sabanejeff afferma che il suo bijoduro liquido si solidifica a pochi gradi sotto lo  $0^{\circ}$ , noi abbiamo osservato che il nostro joduro non si solidifica ancora a  $-18^{\circ}$ , e non abbiamo bisogno d'insistere per convincere tutti che il Sabanejeff non solo non poteva ottenere il suo joduro liquido scevro dal solido, ma ebbe anzi per le mani una soluzione concentrata del solido nel liquido, con che si spiegano i risultati delle analisi e tutte le proprietà.

7. *Azione della potassa alcoolica sui joduri di acetilene.* Noi speravamo con questo mezzo di ottenere facilmente ed in maggior copia il monojoduro di acetilene; però abbiamo soltanto constatato che riscaldando tanto il bijoduro solido quanto il joduro liquido con soluzione di potassa alcoolica di concentrazione varia, cioè dal 5 al 20 %, non si formano che tracce di monojoduro, mentre si svolge dell'acetilene, ed una parte del joduro resta sempre inalterato, anche adoperando un eccesso di potassa alcoolica.

8. *Azione del bicloruro di mercurio.* Abbiamo studiato questa reazione nella speranza di potere passare a composti clorurati, i quali ci avrebbero permesso molto probabilmente di risolvere, se o pur no i due joduri solido e liquido erano isomeri, e ci avrebbero posto in grado di studiare meglio l'argomento superando le difficoltà che della grande alterabilità del joduro liquido erano provenienti. Però i risultati non sono stati quali da noi si speravano, sebbene non per questo manchino d'importanza.

Riscaldando in tubi chiusi il bijoduro d'acetilene solido col doppio peso di sublimato e con 7 ad 8 volte di alcool, non ha luogo reazione alcuna a temperatura inferiore a  $160^{\circ}$ , ed anche a questa temperatura non si forma che poco joduro di mercurio; conviene quindi scaldare per 8-10 ore a  $180-190^{\circ}$ . Il contenuto dei tubi filtrato dal joduro mercurico e distillato a b. m., per aggiunta di acqua lascia separare un olio leggero, che disseccato sul cloruro di calcio, fornisce per distillazione frazionata prima dell'etere e poscia un liquido bollente fra  $118$  e  $120^{\circ}$ . La reazione avviene an-

cor meglio sostituendo all' alcool l' acqua ; 1 p. di bicloruro con 2 p. di sublimato (grande eccesso) e circa 8 p. di acqua per lo scaldamento in tubi chiusi cominciano a reagire verso 160°; anche riscaldando per parecchie ore a 190-200° la reazione non è mai completa, ma rimane sempre inalterata una piccola porzione del bijoduro.

Il contenuto dei tubi infatti distillato in una corrente di vapore fornisce prima un olio e poi una sostanza solida che è il prodotto primitivo inalterato. — L'olio ottenuto non è in grande quantità, perchè da 90 gr. di bijoduro ne abbiamo ottenuto 15 grammi appena. Disseccato sul cloruro di calcio e rettificato parecchie volte, si ottiene facilmente puro, e bolle allora a 118-120°. All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,6292 di sostanza fornirono gr. 1,2470 di un miscuglio di cloruro e joduro d'argento e, dietro trattamento con cloro, gr. 0,9443 di cloruro; da ciò si calcola joduro gr. 0,7776 e cloruro gr. 0,4694.

Cioè per 100 parti:

Cloro	18,45.
Jodio	66,79.

Questi risultati non lasciano dubbio che si tratti di un clorojoduro di acetilene  $C_2H_2ICl$ , per il quale si calcola

Cloro	18,83 %
Jodio	67,37 %

Il punto di ebollizione poi mostra che si tratta del clorojoduro di acetilene ottenuto da Plimpton (1) e da Sabanejeff (2) per la combinazione diretta dell'acetilene col cloruro di jodio.

Il joduro di acetilene liquido reagisce più facilmente col cloruro mercurico. La separazione del joduro mercurico avviene abbondantemente per lo scaldamento a b. m., ed inoltre si osserva nei tubi una leggera pressione per la presenza di un poco di gaz infiammabile (acetilene); però una parte del joduro liquido si trasforma nel solido e sfugge alla reazione, perchè come abbiamo visto non è alterato dal sublimato che a temperatura superiore ai 160°.

(1) Journ. of Chem. Soc. 41, 392.

(2) Annalen, 216, 266.

Ad ovviare a questi inconvenienti giova operare nel modo seguente: in una soluzione di 80 gr. di sublimato in 200 di acqua mantenuta all'ebollizione in un pallone congiunto ad un refrigerante, si fanno gocciolare per mezzo di un imbuto a chiavetta gr. 40 del joduro di acetilene liquido; si noti che se le gocce non si fanno cadere molto lentamente, si osserva la formazione di vapori di jodio libero. Indi si distilla a vapor d'acqua che trasporta un miscuglio di olio con pochi cristalli di bijoduro solido. Il liquido, che pesava gr. 8, rettificato bolliva da 116°-120° e fu riconosciuto per clorojoduro di acetilene, identico a quello ottenuto dal joduro solido. Il piccolo rendimento è dovuto senza dubbio alla facilità di scomposizione del joduro liquido in  $C_2HI$  ed  $HI$  ed alla formazione di acetilene libero, che abbiamo constatato operando in tubi chiusi.

9. *Azione del cloruro di jodio.* Simpson (1) ha mostrato che il cloruro di jodio reagendo sul joduro di etilene, forma jodio libero e clorojoduro di etilene. Una reazione simile avviene cogli joduri di acetilene.

A gr. 5 del bijoduro solido sciolti in 25 c. c. di acido acetico si aggiunsero gr. 7 (un eccesso) di cloruro di jodio. Il miscuglio si riscaldò da sè, e dopo poco tempo cominciarono a deporsi dei cristalli di jodio. Si lasciò in riposo per 24 ore, poscia si decantò il liquido dal jodio, si precipitò con acqua e si distillò in una corrente di vapore, il quale trasportò circa 4 gr. di un olio denso e colorato che, dopo agitazione con potassa, fu distillato. Fu riconosciuto per un miscuglio del clorojoduro di acetilene di Plimpton con bijoduro inalterato.

Operando in soluzione cloridrica, cioè facendo reagire sopra 5 gr. di bijoduro solido gr. 8 di cloruro di jodio sciolti in 40 c.c. di acido cloridrico ed agitando sempre il miscuglio per parecchi giorni, la reazione va nello stesso senso e si ottiene il clorojoduro bollente a 116-120° insieme a del bijoduro inalterato.

Abbiamo pure sottoposto il joduro liquido all'azione del cloruro di jodio, facendo cioè reagire 10 gr. di esso con 15 di cloruro di jodio in presenza di 50 c.c. d'acido acetico. Il liquido si riscaldò da sè, e precipitando dopo 24 ore la soluzione separata dal jodio

(1) *Annalen* 125, 372.

deposti, si ottenne un miscuglio di joduro liquido inalterato e di clorojoduro, identico a quello formatosi negli altri casi.

Possiamo adunque concludere che per l'azione del cloruro di jodio, come per quella del cloruro mercurico, ambedue gli joduri di acetilene forniscono lo stesso clorojoduro  $\text{CHCl} = \text{CHI}$ .

10. *Azione della benzina in presenza del cloruro di alluminio.* Questa reazione presentava per noi uno speciale interesse dopo gli studj di Demole (1) e di R. Anschütz (2), dapoichè un joduro della costituzione  $\text{CHI}:\text{CHI}$  per analogia di ciò che ha luogo coi corrispondenti bromuri, avrebbe dovuto fornire un idrocarburo del tipo

dello stibene  $\begin{array}{c} \text{CH. C}_6\text{H}_5 \\ || \\ \text{CH. C}_6\text{H}_5 \end{array}$  o da esso derivato, mentre un joduro

$\text{Cl}_2:\text{CH}_2$  avrebbe dovuto trasformarsi nell'idrocarburo  $\text{CH}_2:\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

descritto da Heppe (3) col nome di difeniletilene. Nel primo caso inoltre secondo le ricerche di Anschütz si forma dell'antracene, ed ossidando i prodotti della reazione deve ottenersi dell'acido benzoico ed antrachinone, mentre nel secondo caso dall'idrocarburo di Heppe si genera benzofenone.

Gr. 25 del joduro liquido preparato da recente furono sciolti in gr. 120 di benzina e quindi si aggiunse per piccole porzioni del cloruro d'alluminio. La reazione cominciò alla temperatura ordinaria e fu necessario raffreddare per poter aggiungere tutto il cloruro di alluminio (gr. 40). Per completare la reazione si scaldò a b. m., finchè si svolgesse acido jodidrico e la benzina, che rifuiva colcrata in principio in violetto, si presentasse incolora. Si versò in acqua il prodotto della reazione, si separò lo strato d'idrocarburi che venne a galleggiare, si disseccò e, scacciata la benzina a b. m., si distillò. Passarono prima alcune goece di joduro inalterato, quindi fra 200 e 300° passò un liquido denso ed in seguito continuando la distillazione senza termometro distillò un liquido denso giallo che si solidificò in gran parte per il raffreddamento.

(1) Berichte XII, 2246.

(2) Annalen 235, 156.

(3) Berichte VII, 1409.

Quest'ultimo prodotto venne spremuto fra carte, quindi cristallizzato parecchie volte dalla benzina. Esso è antracene, ciò che abbiamo provato con molte esperienze. La sua soluzione nella benzina ha fluorescenza azzurra, ed esposta al sole lascia depositare delle laminette splendenti di parantracene fusibili a 240°. Una piccola porzione ossidata in soluzione acetica con acido cromico ha fornito dell'antrachinone fusibile a 273°, il quale trasformato in solfacido, ci fornì per la successiva fusione con potassa una sostanza con le reazioni dell'alizarina ecc. ecc.

In quanto alla porzione bollente tra 200 e 300°, sottoposta a distillazione frazionata passa per la maggior parte fra 250 e 290° e all'analisi diede:

gr. 0,3285 di sostanza fornirono gr. 1,1153 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,2282 di H<sub>2</sub>O.

Cioè per 100 parti:

Carbonio	92,59
Idrogeno	<u>7,71</u>
	100,30

Questi risultati mostrano che si tratta molto probabilmente di un idrocarburo C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>, per il quale si calcola:

Carbonio:	92,31 %
Idrogeno:	7,69 %

Non essendoci possibile per la piccola quantità di prodotto di purificarlo completamente, abbiamo preferito sottoporre tutto quello che rimaneva all'ossidazione col permanganato in soluzione al 4 %. Abbiamo ottenuto dell'acido benzoico, il quale non potendo provenire dal difeniletilene asimmetrico di Demole, poichè questo avrebbe dato benzofenone, è probabile che si sia formato, come avviene col dibenzile o collo stilbene, da un composto simmetrico C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Questa reazione corrisponderebbe adunque a quella fatta da Anschütz col dibromo acetilene CHBr=CHBr, nella quale fu ottenuto dibenzile ed antracene.

11. Di altre esperienze fatte, che non ci hanno dato risultati d'importanza e che non abbiamo potuto studiare completamente, non crediamo di doverci occupare e ci limitiamo solo a dire che

l'acetato di argento reagisce molto diversamente coi due joduri; col solido non si ha azione, neanche scaldando all'ebollizione in soluzione acetica; il liquido invece reagisce a b. m. con abbondante deposito di joduro d'argento e formazione, a quanto sembra, di un monoacetato che non abbiamo potuto ottenere puro per difetto di materia.

Ambidue i joduri, scaldati con alcool ed acido jodico in tubi chiusi a b. m., depositano jodio, mentre l'acido jodico sparisce; ma pare che non si formi acetilene monoiodurato.

L'anilina non sembra eserciti azione sugli joduri di acetilene; li discioglie, ma per aggiunta di acido cloridrico si riprecipitano, il liquido però parzialmente trasformato.

Con l'acido nitrico i due joduri reagiscono depositando jodio libero con diversa energia, la quale è maggiore per quello liquido che spesso produce delle detonazioni, anche nei tubi per la determinazione del jodio secondo Carius, se non si prendono le necessarie precauzioni.

12. *Discussione dei risultati ottenuti.* Da quanto veniamo di esporre risulta prima d'ogni altro molto probabile che il vero prodotto diretto dell'azione dell'acetilene sul jodio sia il joduro liquido; può anche ammettersi che una parte del jodio agisca sull'acetilene per formare acetilene monoiodurato, sebbene per quest'ultimo composto resti sempre il dubbio, se sia un prodotto di scomposizione del joduro liquido pochissimo stabile. In quanto al bijoduro solido esso è evidentemente un prodotto di trasformazione del liquido, dal quale si ottiene per effetto anche del solo riscaldamento; il fatto poi ch'esso si produce allo stato di purezza direttamente per la combinazione di  $C_2HI$  ed  $HI$  provverebbe che esso dal joduro liquido si forma, inquantocchè questo si scompone fornendo acetilene monoiodurato e acido jodidrico, da cui il bijoduro solido prende origine. E questa supposizione è avvalorata dal fatto che operando in presenza di un'eccesso d'acido jodico non si produce traccia di joduro solido.

Ora supponendo per un momento che il joduro liquido sia un bijoduro d'acetilene, la conseguenza più naturale si è ch'esso abbia la struttura  $CHI=CHI$  e che inoltre i due atomi di jodio siano nella posizione detta da Wislicenus *pianossimmetrica* ed indicata

dalla figura 2, la sola che direttamente può risultare per l'aggiunzione di  $I_2$  all'acetilene indicato dalla fig. 1.

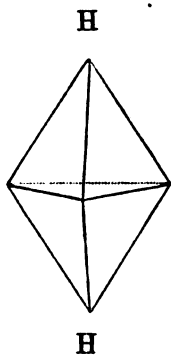


fig. 1

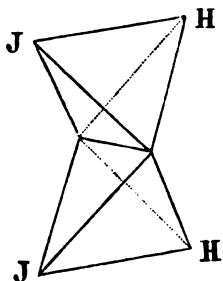


fig. 2

L'acetilene monoiodurato, sia che si formi da questo ioduro per eliminazione di HI, sia che si produca direttamente per sostituzione, non può avere che una struttura corrispondente alla fig. 3, ed il bioduro solido che da esso deriva per addizione di HI non può corrispondere che ad una delle configurazioni indicate dalle figure 4<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup>:

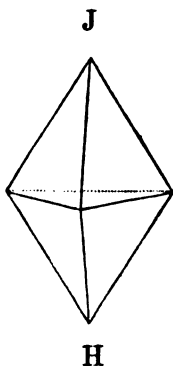


fig. 3

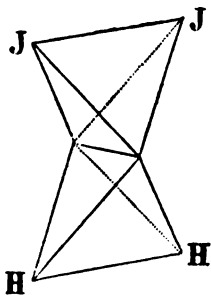


fig. 4

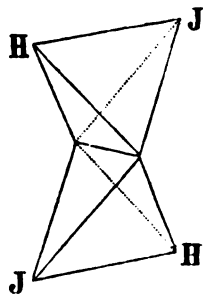


fig. 5

In altri termini si prevede che il bioduro solido formandosi per addizione di HI a  $C_2HI$  deve essere sempre un isomero del liquido e deve contenere o i due atomi di jodio nello stesso atomo di carbonio od essere un composto *centro-simmetrico* secondo la nomenclatura di Wislicenus.

Ma non tutti i fatti da noi osservati confermano questo modo di vedere. Ed in primo luogo, fino a prova del contrario, bisogna ammettere che il clorojoduro di acetilene di Plimpton sia un composto *piano-simmetrico* ed abbia la configurazione indicata dalla fig. 6:

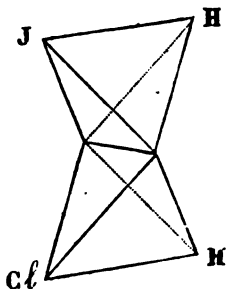


fig. 6.

E però se il fatto che dal joduro solido per l'azione del cloruro di mercurio e del cloruro di jodio si ottiene questo clorojoduro è una prova che in esso i due atomi di jodio non si trovano congiunti allo stesso atomo di carbonio, resta però sempre la difficoltà che da un composto centrosimmetrico (bijoduro solido) si passa ad uno *piano-simmetrico* (clorojoduro), ciò che non sarebbe certo un argomento in favore dell'ipotesi della loro isomeria. È bensì vero che nel caso dell'azione del cloruro di jodio non è difficile trovare l'interpretazione del fatto, perchè può suppersi che in un primo stadio della reazione si sommi ICl formandosi un composto saturo, dal quale per eliminazione di I<sub>2</sub> si può pervenire al clorojoduro *pianosimmetrico*. Sempre partendo dall'ipotesi che i due joduri solido e liquido siano fra loro veramente isomeri, si potrebbero meglio spiegare tutti questi fatti ammettendo che il clorojoduro di Plimpton sia già un derivato centrosimmetrico, prodotto per trasformazione di quello *pianosimmetrico* instabile, come dal joduro liquido si forma il solido molto più stabile. Allora la spiegazione di tutti i fatti da noi osservati sarebbe chiarissima, compresa la formazione del clorojoduro centrosimmetrico dal joduro liquido, che verrebbe spiegata dall'instabilità e del composto da cui si parte e di quello a cui si perviene.

Checchè ne sia però, quello che a noi sembra, certo si è che



tutte le trasformazioni studiate provano senza alcun dubbio che il joduro di acetilene solido, il quale formandosi per addizione di  $C_2HI$  con  $HI$  avrebbe potuto essere un composto asimmetrico  $CH_2=CI_2$ , è veramente un composto simmetrico  $CHI=CHI$ , e che anche un composto simmetrico è il joduro liquido, Cosicchè ammesso che questi joduri siano realmente due isomeri della formola  $C_2H_2I_2$ , lo studio da noi fatto, salvo a meglio interpretare qualche trasformazione, sarebbe la più diretta e splendida conferma dell'esistenza degli isomeri nello spazio, quali furono per la prima volta previsti da uno di noi nel 1869, ed in seguito molto più precisamente dal van't Hoff nel 1874, nel suo oramai celebre scritto " La chimie dans l'espace. "

Ma ancora non può dirsi che questo sia il caso, perchè nonostante il nostro paziente studio, non può affermarsi non solo quanto asserisce il Wislicenus sulla non dubbia esistenza di due joduri simmetrici della formola  $C_2H_2I_2$ , ma siamo ancor lungi dall'aver provato che il joduro liquido, risultante dall'azione dell'acetilene sul jodio in presenza di acido jodico, sia un composto della formola  $C_2H_2I_2$ , isomero al solido; è vero che si trasforma, e può dirsi quasi integralmente, in quest'ultimo; che in tutte le sue reazioni si comporta come un bijoduro di acetilene, ma dobbiamo pur tener conto della sua composizione elementare, tanto più che il fatto che le due analisi complete danno un totale di jodio, carbonio ed idrogeno che può dirsi eguale a 100, esclude il dubbio di una perdita nella determinazione di jodio.

Si aggiunga che non solo l'analisi elementare rende possibile che il joduro liquido abbia la composizione  $C_2H_2I_2 + C_2H_2$ , ma che la determinazione del peso molecolare col metodo di Raoult non è punto in contraddizione con una simile ipotesi, ed anzi l'abbassamento molecolare molto elevato, ottenuto in soluzione diluita, si accorda benissimo con tale interpretazione. L'esistenza poi di un composto  $C_2H_2I_2 + C_2H_2$  non è nemmeno in contraddizione coi fatti conosciuti sulla valenza del jodio, e basti rammentare l'esistenza del tricoloruro di jodio, del triacetato di jodio e del pentafluoruro di jodio, perchè si riconosca la possibilità non solo dell'addizione di un gruppo  $C_2H_2$  al  $C_2H_2I_2$ , ma anche quella che una molecola biatomica di jodio, senza che avvenga la separazione dei due atomi di jodio, si congiunga a due molecole di acetilene.

Come si vede adunque il problema è molto arduo ed i nostri studi fino ad ora non provano che una sola cosa, che cioè è tutt'altro che indubbiamente provata l'esistenza di *due diversi diiodoetileni simmetrici isomeri*. Noi quindi, come Victor Meyer (1), aspettiamo con grande ansietà i risultati degli studi annunziati dal Wislicenus per potere accettare come fatto stabilito la esistenza di due ioduri di acetilene isomeri della struttura  $\text{CHI}=\text{CHI}$ ; e pur riconoscendo che la nuova fase, in cui è entrata la quistione dell'isomeria nello spazio da due anni a questa parte, ha tutta la nostra simpatia, che ha una base sperimentale non trascurabile e merita tutta l'attenzione dei chimici, pure non possiamo a meno di osservare che quando si tratta di volere rappresentare la struttura e la costituzione molecolare dei corpi con forme geometriche così precise, il concetto fondamentale di una tale teoria non può limitarsi alla considerazione di un solo elemento, ma deve avere una base assai più larga e comprensiva. Ma noi sappiamo che nessuna considerazione è stata finora svolta per ispiegare la struttura molecolare nello spazio di altri composti che non siano quelli del carbonio, e che quel poco che ha detto il Willgerodt (2) sull'atomo dell'azoto non è di tal natura da potersi considerare neanche come un tentativo.

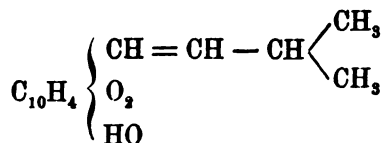
Palermo 12 agosto 1889.

---

**Ricerche su taluni derivati dell'acido lapacico;**  
**di E. PATERNÒ e G. MINUNNI.**

---

Dalle ricerche pubblicate sin dal 1882 da uno di noi (3) risulta chiaramente che l'acido lapacico del Siewert, identico alla groenhardtina di Stein ed all'acido taiguico di Arnoudon, è un ossichinone dell'amilennaftalina che può rappresentarsi con lo schema :

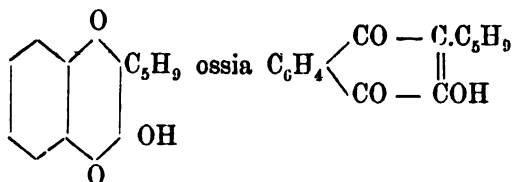


(1) Berichte T. XXI pag. 786.

(2) Journal f. prak. Chemie t. 37, 451.

(3) Gazz. chim. t. XII, p. 337.

Risulta pure da quello studio, che nell'acido lapacico, poichè fornisce quasi teoricamente acido ftalico per ossidazione, tutti i gruppi sostituenti si trovano accumulati in uno dei due nuclei benzenici, ed inoltre dal fatto che nell'azione dell'acido iodidrico sull'acido lapacico si ha del  $\beta$ -dinaftile e dall'altro che l' $\alpha$ -amilnastalina preparata dal Dr. Leone (1) è diversa dall'amilnastalina ottenuta dall'acido lapacico, che l'amilene si trova nell'acido lapacico al posto  $\beta$ ; cosicchè può stabilirsi per l'acido lapacico come formola di costituzione probabilissima la seguente:



Se però sino ad un certo punto, può considerarsi come nettamente stabilita la costituzione dell'acido lapacico, lo stesso non può dirsi per parecchi dei suoi derivati ed al Paternò nella cenata memoria del 1882 non isfuggiva la necessità di ulteriori studj intorno a taluni di essi e particolarmente al derivato acetilico, fusibile a  $129^\circ$ , ed al lapacone. Per questi due composti furono allora ammesse delle formole complesse, intorno alle quali fu fatta ampia riserva.

Inoltre una delle prime sostanze, per le quali nel 1886 Paternò e Nasini determinarono il peso molecolare col metodo di Raoult, fu appunto il lapacone (2). I risultati ottenuti, che provarono il lapacone essere semplicemente un isomero dell'acido lapacico, e non un polimero, servirono a farci sentire maggiore la necessità di riprendere lo studio non solo di questo derivato dell'acido lapacico, ma puranco di tutti gli altri per i quali erano state proposte delle formole complesse. Scopo di questa nota è quello di esporre i primi risultati ottenuti, che non ci sembrano del tutto privi d'importanza.

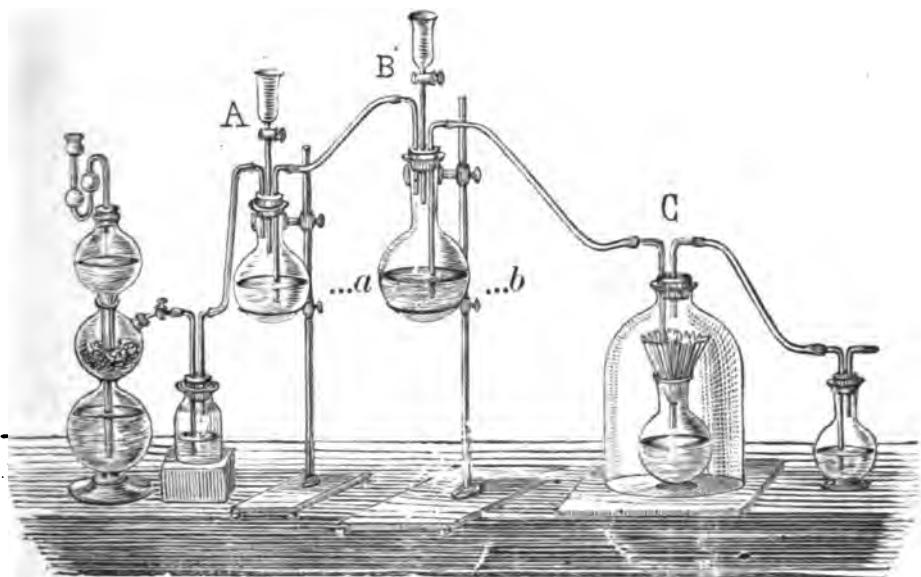
Descriveremo prima le esperienze fatte e discuteremo poi le conseguenze che dai fatti osservati possono dedursi relativamente alla costituzione dei composti presi in esame.

(1) Gazz. chim. t. XII, p. 209.

(2) , t. XVI, p. 271.

1. *Riduzione dell'acido lapacico. Acido idrolapacico.*

Paternò aveva già osservato che se alla soluzione alcalina di acido lapacico si aggiunge della polvere di zinco, essa perde quasi immediatamente il color rosso e si trasforma in un liquido color giallo chiaro, dal quale per precipitazione con acido cloridrico e per cristallizzazione dall'acqua bollente si ottiene una sostanza in aghi incolori; però furono incontrate delle grandissime difficoltà per avere tale sostanza pura, perchè essa si trasforma allo stato umido con la maggior facilità in acido lapacico, e perchè poi in soluzione alcalina assorbe l'ossigeno con una rapidità tale da rendere diremmo quasi impossibile il poterla maneggiare. Noi abbiamo ripreso questo studio cercando di prendere tutte le possibili precauzioni per evitare il contatto dell'aria ed operando perciò sempre in corrente d'idrogeno; ma non per questo abbiamo potuto ottenere la nuova sostanza allo stato di purezza necessario per sottoporla all'analisi. Abbiamo fatto uso dall'apparecchio indicato dalla figura seguente:



Nel pallone A della capacità di circa 1 litro, s'introdusse prima di tutto della polvere di zinco, e quello B della capacità di 2 li-

tri si riempì sino a metà di acido cloridrico diluito. Dopo che tutto l'apparecchio fu pieno d'idrogeno, s'introdusse nel pallone A per mezzo dell'imbuto a robinetto la soluzione del lapaciato potassico contenente un eccesso d'idrato alcalino; la riduzione comincia subito e si compie agitando il pallone senza bisogno di riscaldare. Quando la riduzione è completa, ossia quando la soluzione è divenuta di color giallo chiaro, si lascia in riposo fino a che tutta la polvere di zinco si sia accumulata in fondo al pallone, e poi si abbassa il tubo *a*, che in principio della esperienza era tenuto sollevato, in modo da farlo immergere nel liquido sino all'altezza della polvere di zinco; la pressione dell'idrogeno che si svolge, spinge la soluzione nel pallone B, dove trovandosi subito in contatto all'acido cloridrico, precipita una sostanza fioccosa che si raccoglie alla superficie del liquido. Questa sostanza è bianca appena formata, ma non tarda ad imbrunirsi non ostante che si operi sempre in atmosfera d'idrogeno; terminata la precipitazione, per mezzo dell'imbuto a robinetto, s'introduce nel pallone B dell'etere e si agita per sciogliere tutta la sostanza precipitata; si lascia in riposo e quando l'etere è raccolto alla superficie, si abbassa il tubo *b*, finallora tenuto sollevato per dare libero sfogo all'idrogeno; la soluzione eterea dalla pressione dell'idrogeno è spinta sul filtro contenuto sotto la campana C, dal quale passa nel pallone sottostante contenente alcuni pezzi di cloruro di calcio fuso. Allora si smonta l'apparecchio e si tappa bene il pallone contenente la soluzione eterea; dopo che si è disseccata pel contatto col cloruro di calcio, si decanta in un altro pallone operando in una corrente di anidride carbonica secca e finalmente si distilla l'etere sempre in una corrente di questo gaz.

Non ostante questo modo di operare l'etere lascia un residuo oleoso nerastro, il quale bollito con acqua e filtrato sotto una campana, sempre in atmosfera di acido carbonico, depone pel raffreddamento dei sottili aghi incolori, della sostanza già ottenuta da Paternò; vista la impossibilità di ottenere questo composto allo stato di completa purezza, allo scopo di risolvere se realmente esso fosse un derivato triossidrilico dell'amilennaftalina, come tutto faceva prevedere, lo abbiamo trasformato in derivato acetilico.

2. *Acido triacetil-idrolapacico.*

Per preparare questo composto alla soluzione eterea dell'acido idrolapacico, ottenuta come è stato precedentemente descritto, dopo il disseccamento col cloruro di calcio, si aggiunge un eccesso di anidride acetica e poscia si distilla l'etere a b. m. in una corrente di anidride carbonica, e si continua lo scaldamento per alcune ore. Il prodotto della reazione si versa in molta acqua; si separa un olio giallo bruno, che a poco a poco si rapprende in una massa costituita da larghe lamine imbrattate da un poco di resina. Si raccoglie sopra un filtro, si lava con poco alcool freddo che trasporta la resina e finalmente si cristallizza dall'alcool bollente.

La nuova sostanza si presenta in bellissimi prismi allungati affatto incolori, fusibili a 139°. Non si scioglie nell'acqua, si scioglie poco a freddo nei solventi comuni, molto più a caldo.

All'analisi ha fornito i seguenti risultati:

gr. 0,4289 di sostanza diedero gr. 1,0701 di anidride carbonica e gr. 0,2314 di acqua cioè per 100:

Carbonio	68,11
Idrogeno	5,95

Questi numeri conducono alla formola  $C_{15}H_{13}(OC_2H_3O)_3$  di un derivato triacetilico della triossiamilennaftalina  $C_{15}H_{13}(OH)_3$ , per il quale si calcola:

Carbonio	68,04
Idrogeno	5,96

Di questo composto abbiamo anche determinato il peso molecolare col metodo di Raoult, ed abbiamo ottenuto i seguenti risultati.

In soluzione nel benzolo:

Concentrazione	Abbass. term.	Coeff. d'abbas.	Abbas. mol.
1,4756	0°,21	0,142	52,54
2,8895	0,385	0,133	49,21

In soluzione nell'acido acetico:

1,0454	0°,14	0,134	49,58
2,2607	0,22	0,097	35,89
2,8954	0,26	0,089	32,93

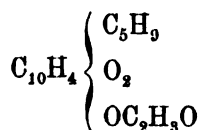
Anche questi risultati confermano pienamente la formola sopra indicata.

Questo derivato triacetilico riscaldato con una soluzione diluita di potassa vi si scioglie lentamente, dando una soluzione rossa, dalla quale l'acido cloridrico precipita acido lapacico, formatosi evidentemente per saponificazione ed ossidazione insieme.

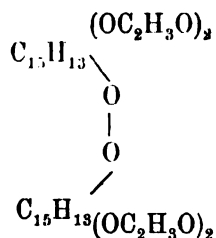
Operando come per il derivato triacetilico abbiamo tentato di preparare un derivato benzoilico, ma non ci siamo riusciti.

### 3. *Derivato acetilico fusibile a 131°. Diacetil-idroisolapacone.*

Quando si riscalda l'acido lapacico per un quarto di ora con acetato sodico ed anidride acetica in eccesso, si forma un composto cristallizzato in belli aghi di colore perlaceo fusibili a 131-132°. Un tale composto che si forma evidentemente per trasformazione dell'acido acetillapacico prima prodotto, ha la composizione di un derivato biacetilico. Paternò nel 1882 ha molto discusso sulla sua costituzione ed ha fin d'allora eliminato il dubbio che si trattasse di un derivato triacetilico, la cui formazione si spiega facilmente dall'acido acetillapacico:



come si spiega la formazione del diacetilidrochinone dal chinone. Le esperienze precedenti, con le quali fu preparato e descritto il previsto derivato triacetilico, confermano completamente da questo punto di vista la prima supposizione. Però l'ipotesi che si trattasse di un composto della formola:



non è più oltre ammissibile, perchè avendone determinato il peso

molecolare col metodo di Raoult abbiamo ottenuto risultati affatto incompatibili con una formula così complessa. Infatti operando in soluzione nella benzina, abbiamo avuto :

Sostanza per 100	Abbassamento	Coefficiente	Abb. mol.
1,5091	0°,75	0,165	53,79
4,1803	0,66	0,157	51,16

Risultati questi che non lasciano dubbio che si tratti di un derivato di una sola molecola di acido lapacico.

La prima idea che ci nacque fu allora che questo composto fosse un derivato biacetilico del lapacone, ma poichè esso come ha mostrato Paternò, per la saponificazione non fornisce lapacone, ma una sostanza fusibile a 142° della stessa composizione dell'acido lapacico, abbiamo creduto più probabile che si trattasse di un derivato di un isomero del lapacone, ciò che ci è stato confermato da tutte le esperienze fatte. Per ciò che concerne la composizione per la formula  $C_{15}H_{14}O(OC_2H_3O)_2$  si calcola :

Carbonio	69,93
Idrogeno	5,52

mentre la media delle analisi del Paternò ha dato :

Carbonio	69,68
Idrogeno	5,77

cioè numeri che corrispondono benissimo a tale formula, confermata anche dalla determinazione dell'acetile che fu fatta saponificando la sostanza con acido solforico, trasformando l'acido acetico messo in libertà in acetato baritico, e determinando il bario allo stato di solfato (1).

I risultati ottenuti furono i seguenti :

gr. 0,8352 di sostanza fornirono gr. 0,5385 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,27734 di acido acetico e per cento :

	calcolato	trovato
Acido acetico	36,58	33,21

(1) In una prossima nota i signori G. Minunni e G. Corselli esporranno con maggiori dettagli questo metodo per la determinazione dell'acetile.



Per il derivato monoacetilico dell'acido lapacico preparato da uno di noi nel 1882 si ebbe :

gr. 1,373 di sostanza fornirono gr. 0,5329 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,2744 di acido acetico, e per cento :

	calcolato per	trovato
	$C_{15}H_{15}O_8(C_2H_3O)$	
Acido acetico	21,12	19,98

Allo scopo di confermare il nostro modo di vedere abbiamo cominciato dal tentare di ottenere l'idrochinone corrispondente a questo derivato acetilico. Già Paternò aveva osservato (l. c. p. 361) che saponificando questo composto, in seguito ad una contemporanea ossidazione, si otteneva una bella sostanza che dall'alcool acquoso bollente cristallizzava in aghi piatti, di colore arancio e di splendore serico fus. a 140-141°, privi di proprietà acida e della composizione dell'acido lapacico e del lapacone. Noi abbiamo, da un lato tentato di preparare l'idroderivato da cui questo prodotto deriva, e dall'altro abbiamo voluto esaminare più attentamente se il prodotto fusibile a 140-141° fosse realmente un isomero del lapacone. Saponificando il derivato acetilico con lo stesso apparecchio che ci servi alla riduzione dell'acido lapacico, siamo infatti riusciti ad isolarne un prodotto che in soluzione nell'etere è quasi incolore, ma quando si cerca di averlo secco esso si ossida con una estrema rapidità trasformandosi nel composto cristallizzato in aghi arancio fusibili a 141°. Abbiamo allora creduto interessante di studiare l'azione dell'anidride acetica sul prodotto della saponificazione per vedere se si ritornava al prodotto acetilico primitivo.

Operando precisamente come abbiamo precedentemente descritto per la preparazione dell'acido triacetilidrolapacico, abbiamo ottenuto nella precipitazione con acido cloridrico, una sostanza in fiocchi bianchi costituiti da minutissimi aghi, e successivamente una soluzione eterea appena gialla, che fu mischiata ad anidride acetica e poscia riscaldata prima a b.m. per due ore, e poi per alcuni minuti a ricadere a fuoco nudo. Il prodotto della reazione fu versato in acqua, e la sostanza oleosa depostasi in principio, lavata con soluzione diluita di carbonato sodico ed abbandonata a se stessa, si trasformò in una massa cristallina, che disseccata, polverizzata e lavata con etere, ci fornì per cristallizzazione dall'alcool acquoso

bollente un composto in cristallini di color bianco di perla, fusibili a 130-131° ed in tutto identici al derivato acetilico da cui si era partito. Un'analisi ci ha dato:

gr. 0,3158 di sostanza fornirono gr. 0,8044 di anidride carbonica e gr. 0,16 di acqua, cioè per 100:

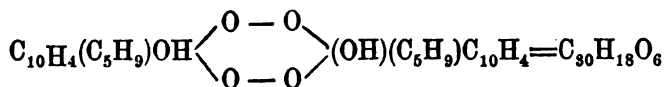
Carbonio	69,47
Idrogeno	5,63

Questi risultati mostrano chiaramente che il derivato acetilico fusibile a 131° non è altro che un biacetilderivato di un idrochinone instabilissimo, che all'ossidazione fornisce un chinone fusibile a 141°, isomero all'acido lapacico ed al lapacone.

L'isomeria col lapacone è provata non solo dal punto di fusione e da altri caratteri differenziali ma, come vedremo in seguito, è messa fuori di dubbio dal fatto che dal lapacone possono derivarsi un idrolapacone ed un biacetilderivato isomeri a quelli ora descritti. Noi proponiamo di chiamare il composto fusibile a 141° *isolapacone*, e l'acetilderivato fusibile a 131° *biacetilidrolapacone*. Sul modo come si generano e sulla loro costituzione ritorneremo alla fine di questa nota.

#### 4. Riduzione del lapacone. Diacetilidrolapacone.

Il lapacone fu da Paternò considerato, nel 1882, come un polimero dell'acido lapacico e gli fu assegnata come probabile la formola di struttura:



Nel 1886 Paternò e Nasini (1), avendo determinato il peso molecolare del lapacone col metodo di Raoult, ottennero numeri che conducevano alla formola più semplice  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$  di un isomero dell'acido lapacico, e non mancarono di osservare che questa formola sembrava loro più probabile, perchè tutti i polimeri dei chinoni finora studiati sono delle sostanze brune, poco solubili ed a punto di fusione molto

(1) Gaz. Chim. XVI, p. 271.

più elevato dei corrispondenti chinoni, mentre tra l'acido lapacico ed il lapacone non si osserva questo grande distacco, e soggiungono: l'ipotesi fatta da uno di noi che il lapacone sia un polimero dell'acido lapacico non è fondata sopra alcun fatto determinato, e per chiarire la quistione è necessario uno studio dal punto di vista chimico.

Siccome Paternò e Nasini non avevano fatto che una sola determinazione sul lapacone, noi abbiamo creduto, prima di ogni altro utile di ripetere l'esperienza, ed operando sempre in soluzioni benzoiche, perchè il lapacone nell'acido acetico è troppo poco solubile, abbiamo ottenuto i risultati seguenti:

concentrazione	abbass.to	coefficiente	abbass.to molecolare per $C_{15}H_{14}O_3$
2,1918	0,44	0,200	48,4
3,1627	0,625	0,197	47,67

che non solo confermano quelli precedentemente ottenuti, ma si avvicinano anche maggiormente alla teoria. Avremmo voluto operare in soluzione più concentrata, ma il lapacone non si scioglie di più.

Assicurati che il lapacone non poteva considerarsi come un polimero dell'acido lapacico, ma era invece semplicemente un isomero di esso, la ipotesi più semplice che rimaneva era quella che l'acido lapacico per l'azione dell'acido solforico avesse subito una trasformazione per effetto della quale veniva a perdere l'ossidrilico fenico che passava in altro gruppo, e che però il lapacone non fosse che un vero chinone.

Abbiamo quindi creduto importante di tentare di prepararne il derivato di riduzione. La riduzione del lapacone incontra però notevoli difficoltà. Esso rimane inalterato per l'azione dell'anidride solforosa, anche riscaldando in tubi chiusi ed in soluzione alcoolica e non avviene neanche in soluzione alcoolica in presenza della potassa e dello zinco, cosicchè abbiamo dovuto ricorrere al metodo di Ladenburg cioè ridurre col sodio ed un alcool. Dopo varj tentativi, essendoci assicurati che la riduzione avveniva, ma che il prodotto formatosi, durante la purificazione si ossidava per rigenerare il lapacone, abbiamo ricorso all'apparecchio precedentemente descritto per trasformare il prodotto della riduzione direttamente in derivato acetilico, con la sola modificazione che nel turacciolo del pallone A al posto dell'imbuto a robinetto si congiunse un re-

frigerante ascendente, e si chiuse durante la riduzione la comunicazione fra i palloni A e B.

La riduzione fu fatta all'ebollizione con sodio ed alcool etilico; appena fu compiuta si otturò superiormente la canna del refrigerante, si aprì la comunicazione fra i palloni e si continuò l'operazione come abbiamo precedentemente descritto. Per la riduzione si consumò una quantità di sodio eguale in peso al lapacone. Se la soluzione eterea che si ottiene in questa operazione si lascia svaporare si ha un residuo oleoso nero, che col riposo si concreta in parte, ma che ha tutta l'apparenza di una resina. Trattandola invece con anidride acetica sin da principio, si ottiene un derivato acetilico che si purifica facilmente e per cristallizzazione dall'alcool, in presenza di nero animale, si ottiene in cristalli incolori.

L'analisi elementare di questo derivato diede i risultati seguenti :

I. gr. 0,3302 di sostanza fornirono gr. 0,8348 di anidride carbonica e gr. 0,175 di acqua :

II. gr. 0,307 di sostanza fornirono gr. 0,78 di anidride carbonica e gr. 0,1646 di acqua.

Cioè per 100 :

	I.	II.
Carbonio	68,95	69,29
Idrogeno	5,89	5,95

mentre per la formola  $C_{15}H_{14}O_5(C_2H_3O)_2$  di un derivato biacetilico si calcola :

Carbonio	69,51
Idrogeno	6,09

La determinazione del peso molecolare col metodo di Raoult in soluzione benzolica, ci diede i risultati seguenti che confermano la formala, cioè :

Sostanza %	abbassamento	coeff.	abb. molecolare
1,5209	0°,255	0,167	54,77

Questo composto che è quindi il *biacet-ilidrolapacone* si presenta

sotto forma di una polvere cristallina bianca, che esaminata al microscopio sembra costituita da piccoli cubi; si fonde a 161°, cioè 30 gradi al di sopra del suo isomero; è poco solubile a freddo nell'alcool, nell'etere, nella benzina, nell'acido acetico.

Per la saponificazione in presenza dell'ossigeno atmosferico rigenera il lapacone.

### 5. *Ossimi dell'acido lapacico.*

L'acido lapacico non reagisce con l'idrossilammina in soluzione acida, nè a temperatura ordinaria, nè facendo bollire per diverse ore la sua soluzione alcoolica in presenza di cloridrato d'idrossilammina.

Con l'idrossilammina libera si ottiene invece facilmente una monoossima. Per prepararla si tratta a freddo una soluzione alcoolica di acido lapacico con una soluzione contenente il doppio peso di cloridrato d'idrossilammina e la quantità equivalente di carbonato sodico.

Dopo 3 o 4 giorni di riposo alla soluzione colorata fortemente in rosso si aggiunge acido cloridrico diluito; essa si colora in giallo e dopo alcune ore si separa una sostanza fioccosa gialla che raccolta e cristallizzata dall'alcool bollente, si presenta in piccoli cristalli prismatici di color giallo verdastro, che costituiscono un ossima della composizione  $C_{15}H_{14}O_2$  (NOH), come mostra la seguente analisi:

gr. 0,2543 di sostanza fornirono c. c. 12,5 di azoto alla temperatura di 14°, ed alla pressione di m. m. 748.

Cioè per 100:

	trovato	calcolato
Azoto	5,69	5,44

### 6. *Azione della fenilidrazina sull'acido lapacico.*

Seguendo i processi ordinariamente in uso non ci fu possibile ottenere un idrazone dall'acido lapacico. Si trattò l'acido lapacico con cloridrato di fenilidrazina, riscaldando il miscuglio sciolto in alcool per parecchie ore, o abbandonandolo per più giorni a se stesso; si fece la reazione aggiungendo del carbonato sodico e la-

sciando in riposo per parecchi giorni, ma sempre senza risultato.--- Si pensò allora di trattare l'acido lapacico con fenilidrazina direttamente e senza impiego di solventi, riscaldando il miscuglio a bagno d'olio; l'acido lapacico si scioglie completamente al di sotto di 100°, e verso 120° il liquido rosso intenso entra in violenta ebollizione svolgendo dei vapori ammoniacali; dopo mezz'ora di ebollizione distillando a bagno d'olio, passa un miscuglio di benzina ed anilina che abbiamo separato facilmente allo stato puro ed anche analizzato, e nel pallone rimane una massa carbonosa che non si presta ad ulteriore esame. — Se invece di distillare il liquido denso che si ottiene riscaldando a 120° l'acido lapacico e la fenilidrazina, lo si lascia in riposo, dopo un paio di giorni lo si trova trasformato in una poltiglia, che, spremuta fra carta, lascia degli abbondanti cristalli rosso bruni. Questi purificati per cristallizzazione dall'alcool costituiscono l'idrazone dell'acido lapacico, come mostrano le seguenti analisi:

I. gr. 0,1756 di sostanza fornirono gr. 0,4928 di anidride carbonica e gr. 0,0976 di acqua;

II. gr. 0,2026 di sostanza fornirono c. c. 15,8 di azoto a 18° e 761 m. m.

Cioè per 100 :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{15}H_{14}O_2$ ( $C_6H_5N_2H$ )
Carbonio	76,53	—	75,90
Idrogeno	6,17	—	6,03
Azoto	—	9,00	8,43

In principio avevamo sospettato che il composto ottenuto fosse un sale di fenilidrazina, ma l'analisi ci tolse il dubbio, perchè il lapaciato di fenilidrazina richiede per 100 il 72,00 di carbonio.

L'idrazone dell'acido lapacico cristallizza dall'alcool bollente in lunghi aghi radiati o in piccoli granuli, di color rosso mattone. È poco solubile nei solventi comuni e si fonde a 108-109°.

### 7. Ossima del lapacone.

Il lapacone reagisce facilmente col cloridrato d'idrossilammina, fornendo una monossima. Si mescola alla temperatura di 40-50°

una soluzione alcoolica di 2p. di lapacone con una soluzione parimenti alcoolica di 1p. di cloridrato d'idrossilammina; se le soluzioni sono sufficientemente concentrate la nuova sostanza si comincia a separare dopo pochi minuti sotto forma di sottili aghi rossi e la soluzione finisce per rapprendersi in una poltiglia; se le soluzioni sono più diluite allora la cristallizzazione non comincia subito, ma, lasciando in riposo per una notte, l'indomani si trovano nel liquido dei bellissimi aghi spesso lunghi parecchi centimetri.— La sostanza così ottenuta, e che si forma in quantità quasi teorica, si purifica per cristallizzazione dall'alcool bollente.

All'analisi ha fornito i seguenti risultati:

L gr. 0,1996 di sostanza diedero gr. 0,513 di anidride carbonica e gr. 0,1148 di acqua:

II. gr. 0,3955 di sostanza diedero c.c. 21,2 di azoto alla temp. di 18° ed alla pressione di mm. 757.

Ciò per 100:

	trovato		calcolato per $C_{15}H_{14}O_2(NOH)$
	I.	II.	
Carbonio	70,09	—	70,03
Idrogeno	6,36	—	5,87
Azoto	—	6,02	5,44

Di questa ossima si determinò anche il peso molecolare col metodo di Raoult ed in soluzione benzolica, essendo essa troppo poco solubile in acido acetico. I risultati ottenuti furono i seguenti:

Sostanza per 100	Abbassamento termometrico	Coeff. di abbassamento	Abbassamento molecolare
0,9961	0°,215	0,201	51,66
3,5103	0,675	0,192	49,34

Queste due determinazioni, che in vista delle differenti concentrazioni, possono dirsi concordanti, conducono per l'abbassamento molecolare a numeri normali, mentre il Beckmann ha ottenuto in soluzione nella benzina per parecchie ossime dei numeri metà dei normali. Ciononostante noi dobbiamo considerare i risultati ottenuti come conferma della formola stabilita.

L'ossima del lapacone si presenta, cristallizzata dall'alcool, in piccoli prismi acuminati, di splendore serico, di color giallo ranciato e si fonde a 168°,5-169°,5.

Noi abbiamo fatto dei tentativi per vedere di ottenere una diossima, ma non ci siamo riusciti, perchè la monoossima non reagisce più con l'idrossilammia per quanto si mutino le condizioni di operare.

Abbiamo anche studiato l'azione del cloruro di acetile e dell'anidride acetica sola o in presenza di acetato sodico su questa ossima, ma, anche riscaldando per lungo tempo non siamo riusciti a prepararne un derivato acetilico. In tubi chiusi ed alla temperatura di 200° il prodotto si carbonizza.

Risultati migliori si ottengono con cloruro di benzoile. Se si riscalda a b. m. l'ossima con un eccesso di cloruro di benzoile, fino a tanto che si svolge acido cloridrico, e si versa in acqua il prodotto della reazione si depone un olio nero pesante, che lavato replicate volte con acqua e con soluzione di carbonato sodico, si raprende in una massa cristallina. Si purifica lavandola con etere ed alcool, che trasportano la materia bruna resinosa, e l'acido benzoico, e cristallizzandola dall'alcool bollente. Si ottengono così delle laminette splendenti, di color giallo d'oro, fusibili a 180-181° del derivato benzoilico dell'ossima, corrispondenti alla formola  $C_{15}H_{14}O_2(NOC_7H_5O)$  come mostra la seguente analisi:

gr. 0,1488 di sostanza fornirono c. c. 5,6 di azoto a 28° e 760 m. m.

Cioè per 100:

	trovato	calcolato
Azoto	4,13	3,87

Abbiamo anche studiato l'azione dell'idrogeno nascente sull'ossima del lapacone, operando la riduzione in soluzione alcoolica con stagno ed acido cloridrico. La reazione comincia subito ed il liquido si colora dapprima in rosso bruno e poscia in un bel violetto molto intenso. Il liquido raffreddato diluito con acqua si neutralizza con soda caustica in eccesso, la quale determina la precipitazione di piccola quantità di sostanza bruna di apparenza cristallina. Si estrasse con etere, e distillato questo, si ottenne un residuo oleoso bruno; che si sciolse in alcool, e si versò in acqua. Dopo alcune ore si separò una sostanza in fiocchi gialli costituiti da sottilissimi aghi, che purificata presentava il punto di fusione e tutte le proprietà del lapacone, e forniva per l'azione dell'idros-



silammina la ossima primitiva. Anche l'analisi conferma che si tratti di lapacone. Infatti:

gr. 0,2703 di sostanza forniscono gr. 0,1387 di acqua e gr. 0,735 di anidride carbonica.

Cioè in 100 parti:

	trovato	calcolato
Carbonio	74,16	74,38
Idrogene	5,70	5,78

Concentrando le acque madri della prima cristallizzazione del lapacone così ottenuto, si ebbe una piccola quantità di un composto in aghi gialli fusibili verso 110° che rammentano il composto ottenuto da uno di noi preparando il lapacone con acido nitrico (1) e che neanche questa volta abbiamo potuto studiare. Non possiamo intanto lasciare questo argomento senza notare che ancora non crediamo di aver chiarito il processo che avviene nella riduzione dell'ossima del lapacone, dappoichè la formazione finale del lapacone non ci spiega la colorazione azzurra caratteristica che possiede la soluzione acida.

Sull'ossima del lapacone abbiamo anche studiato l'azione della fenilidrazina, nella speranza di potere ottenere un composto ossimico ed idrazinico misto; ma abbiamo invece ottenuto l'idrazone, conformemente a quanto ha osservato F. Just (2) con parecchie altre ossime.

#### 8. Azione della fenilidrazina sul lapacone.

Il lapacone anche con la fenilidrazina reagisce molto più facilmente dell'acido lapacico. La reazione è istantanea, avviene in soluzione acida alla temperatura ordinaria e dà un ottimo rendimento. Una soluzione alcoolica di lapacone mischiata con una soluzione parimenti alcoolica di cloridrato di fenilidrazina si raprende dopo pochi istanti in una poltiglia di aghetti di color giallo arancio. Si ottiene perfettamente puro l'idrazone del lapacone ricristallizzandolo dall'alcool bollente. Esso è pochissimo solubile nell'alcool anche a caldo, si scioglie anche poco nell'acido acetico

(1) Gazz. chim. t. XII p. 371.

(2) Berichte etc. t. XIX. p. 1205.

glaciale e nell'etere; nella benzina si scioglie molto di più. Il suo punto di fusione è situato a 188-189°.

All'analisi ha fornito i seguenti risultati:

I. gr. 0,1856 di sostanza fornirono gr. 0,518 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,103 di acqua;

II. gr. 0,3201 di sostanza fornirono c.c. 25,2 di azoto a 16° e 745 mm;

III. gr. 0,254 di sostanza fornirono c. c. 19 di azoto a 27° e 762 m. m.

Cioè in 100 parti:

	trovato			calcolato per $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H})$
	I.	II.	III.	
Carbonio	76,11	—	—	75,90
Idrogeno	6,16	—	—	6,03
Azoto	—	8,96	8,62	8,43

La determinazione III fu fatta con prodotto proveniente dall'azione della fenilidrazina sull'ossima.

Dell'idrazone del lapacone abbiamo determinato il peso molecolare col metodo di Raoult, sia operando in soluzione benzolica sia in soluzione acetica. I risultati ottenuti furono i seguenti:

In acido acetico:

Concentrazione	Abb. term.	Coeff.	Abb. mol
0,961	0°,16	0,166	55,11

In benzina:

1,293	0,22	0,170	56,44
-------	------	-------	-------

Questi risultati confermano la formola, non potendo dare molto significato a quelli ottenuti in soluzione acetica, perchè resta il dubbio che la soluzione fosse soprasatura.

Abbiamo anche fatto una esperienza per vedere come agisce la fenilidrazina libera sul lapacone, ma basta mischiare le due sostanze alla temperatura ordinaria, perchè avvenga una reazione violenta con sviluppo di calore; si ottiene un olio denso bruno che per distillazione fornisce anilina, benzina e vapori ammoniacali e lascia un residuo carbonoso.

Finalmente abbiamo fatto anche numerosi tentativi di ridu-

zione di questo idrazione nella speranza di ottenere un amido derivato del lapacone, ma senza raggiungere lo scopo, sia operando in soluzione alcoolica con stagno ed acido cloridrico o con sodio, sia operando in soluzione acetica con amalgama di sodio. In quest'ultimo caso si ottiene una soluzione di color rosso di sangue vivissimo, ma non c'è riuscito di separarne alcun composto definito.

9. *Sostanza in laminette rosse ottenuta dal lapacone.*

Nella memoria sull'acido lapacico Paternò descrisse una bella sostanza che si forma trattando con anidride acetica ed acetato sodico il lapacone o l'acido bromolapacico, e che si presenta in magnifiche laminette di splendore metallico e di color rosso per riflessione ed azzurro per trasparenza, pochissimo solubile in tutti i solventi con colore d'indaco. Abbiamo ripreso lo studio di questa sostanza allo scopo di determinarne la composizione elementare. Nonostante la sua piccolissima solubilità siamo riusciti a purificarla per cristallizzazione dalla benzina pura bollente, dove si scioglie poco, ma purtuttavia in quantità sufficiente perchè impiegando parecchi litri di benzina possano raccorgliersene alcuni grammi.

Al'analisi ha fornito i seguenti risultati.

I gr. 0, 2643 di sostanza fornirono gr. 0, 7655 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0, 1335 di acqua;

II. gr. 0, 2801 di sostanza fornirono gr. 0, 7950 di  $\text{CO}_2$  e „ 0, 1421 di acqua;

III. 0, 3106 di sostanza fornirono gr. 0, 8873 di  $\text{CO}_2$  e „ 0, 1733 di di acqua

IV. gr. 1777 di sostanza fornirono gr. 5059 di  $\text{CO}_2$  e „ 0, 0934 di acqua;

V. gr. 0, 1870 di sostanza fornirono gr. 0, 5362 di  $\text{CO}_2$  e „ 0, 0965 di acqua.

Cioè in 100 parti:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Media
Carbonio	78,98	77,42	77,91	77,54	77,70	77,64
Idrogeno	5,59	5,60	6,19	5,83	5,89	5,87

Questi risultati rendono molto probabile che si tratti di un com-

posto  $C_{30}H_{26}C_5$ , specie di anidride del lapacone o di un isomero di esso, pel quale si calcola:

Carbonio	77,25
Idrogeno	5,57

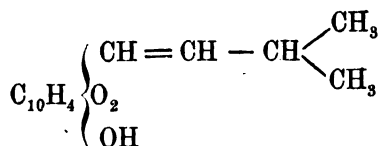
Però nulla possiamo dedurre di preciso, poichè per quanti saggi avessimo fatto, non c'è riuscito di trasformare questa sostanza in un composto definito: essa è di una stabilità grandissima, e quando si riesce ad alterarla, si ottengono corpi resinosi.

La stabilità di questa sostanza si manifesta anche rispetto alla luce, dapoichè un campione di essa dopo circa 8 anni non ha mutato di colore per la continua esposizione alla luce diffusa del Laboratorio.

#### 10. *Costituzione dei composti descritti.*

Prima di esporre le nostre idee intorno alla costituzione dei composti descritti in questa memoria, crediamo debito di giustizia di richiamare all'attenzione del lettore che Greene ed Hooker nello scorso aprile e quando le nostre esperienze potevano già dirsi compiute, pubblicarono una nota sull'acido lapacico (1). Questi chimici che hanno rinvenuto l'acido lapacico nel legno di *Bethabarra* hanno preso l'occasione per farne uno studio dei derivati, ed il risultato principale al quale sono pervenuti si è che il lapacone è un isomero e non un polimero dell'acido lapacico, ciò che del resto era stato riconosciuto da Paternò e Nasini molto prima (2). Essi in tutt'altro modo confermano pienamente i risultati di Paternò.

Ammissa per l'acido lapacico la formula di struttura assegnatagli nel 1882, secondo la quale esso è un ossichinone dell'amilen-naftalina:

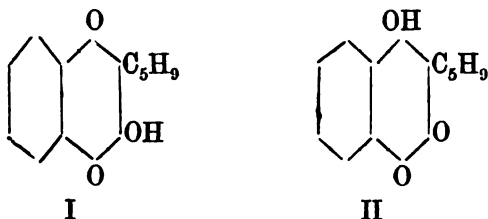


resta solo a determinare i posti relativi dell'ossigeno chinonico,

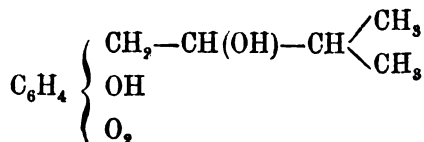
(1) American Chemical Journal, t. XI, p. 267 e Berichte ecc- t. XXII, p. 1723,

(2) Vedi Gazzetta Chimica t. XIX p. 333.

dell'ossidrile e dell'amilene. La formazione dell'acido ftalico in quantità presso a poco teorica non lascia dubbio che tutti questi gruppi di atomi sostituenti siano contenuti in uno dei nuclei benzolici. Il fatto poi che l'acido lapacico per l'azione del fosforo e dell'acido jodidrico fornisce, insieme all'amilnaftalina del  $\beta$ -dinaptilo (1) e quello non meno importante che l' $\alpha$ -amilnaftalina studiata da Leone (2) è diversa dall'amilnaftalina che si ottiene dall'acido lapacico, provano a nostro modo di vedere, come aveva già affermato Paternò (3), che l'amilene trovasi al posto  $\beta$ , cosicchè per l'acido lapacico non restano possibili che due formole di struttura:



Noi non abbiamo per momento elementi sufficienti per risolvere una tale quistione; il fatto, sul quale ritorneremo in altra occasione, che l'acido lapacico dà un prodotto di condensazione col tiofene proverebbe, secondo V. Meyer, che l'acido lapacico sia un orto-chinone, però dallo studio del lapacone si perveniva ad altri risultati che ci fanno inclinare ad ammettere che l'acido lapacico sia un derivato dell' $\alpha$ , e non del  $\beta$ -naftochinone, come vedremo or ora. Ed invero in quanto al lapacone non vi è altro mezzo di spiegare la sua formazione e le sue proprietà nettamente chinoniche, provate dalla riduzione e formazione del derivato biacetilico e dai composti con l'idrossilammina e la fenilidrazina, se non quello di supporre che la catena non satura dell'acido lapacico per l'azione dell'acido solforico assorba gli elementi dell'acqua della stessa guisa che l'amilene si trasforma in idrato di amilene (Wurtz), e che formi perciò un composto instabile:

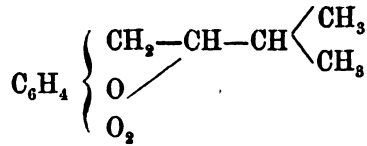


(1) Gazzetta chim. XII, p. 391.

(2) Id. XII p. 209.

(3) Id. XII, p. 391.

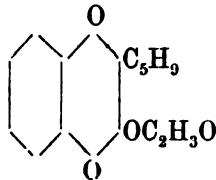
il quale riprendendo gli elementi di una molecola di acqua fornisca una specie di anidride della struttura :



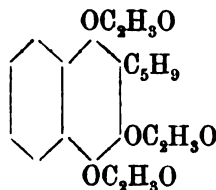
che non contenendo più l'ossidrilico non gode più proprietà di acido ed è un vero chinone. Questo modo di vedere è pure confermato dal fatto, su cui ritorneremo in altra occasione, che la trasformazione dell'acido lapacico in lapacone è operata anche da piccole quantità di acido solforico. Allo stesso risultato sono venuti Hoocker e G. Greene.

Stabilita per il lapacone la formola di struttura accennata, resta però a spiegarsi la esistenza e la formazione dell'isolapacone e del suo derivato biacetilico.

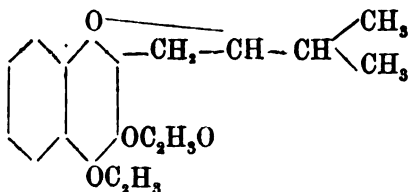
Scegliendo per l'acido lapacico la I delle due formole sopraindicate, il suo derivato monoacetilico sarebbe



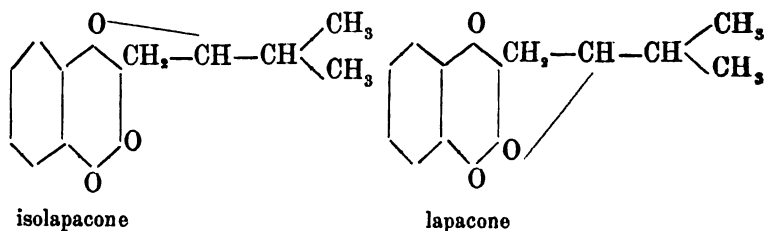
ed è conforme ai fatti noti che un tale derivato possa trasformarsi, per ulteriore azione dell'anidride acetica e dell'acetato sodico, in un derivato triacetilico dell'idrochinone corrispondente :



dal quale per una reazione secondaria, come può ottenersi il derivato biacetilico dell'idrolapacone, può anche ottenersi un isomero:

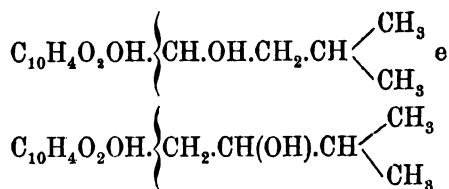


cosicchè il lapacone e l'isolapacone sarebbero rispettivamente:



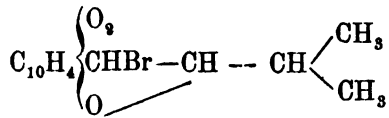
o viceversa nel caso in cui per l'acido lapacico si ammetta la formula II; ma considerando che il lapacone forma come l' $\alpha$ -naftochinone una monossima, mentre il  $\beta$ -naftochinone forma anche una diossima, e che il lapacone fonde a temperatura più elevata dell'isolapacone, come l' $\alpha$ -naftochinone fonde a temperatura più elevata del  $\beta$ , noi siamo inclinati ad ammettere come più probabile che il lapacone e l'acido lapacico siano derivati dell' $\alpha$ -naftochinone. Con queste considerazioni non intendiamo del resto escludere la possibilità che nell'azione successiva dell'anidride acetica e dell'acetato sodico sul derivato monoacetilico dell'acido lapacico, il secondo acetile entri nella catena laterale, il che verrebbe anche a modificare la costituzione dell'isolapacone.

Non possiamo però tralasciare di osservare che il lapacone e l'isolapacone non sono i soli due isomeri dell'acido lapacico, e che secondo tutte le probabilità ne esiste un terzo che si forma in piccola quantità allato al lapacone, quando si prepara questo composto per mezzo dell'acido nitrico. La esistenza di questo terzo isomero si spiega del resto facilmente ammettendo che nell'idratazione del lapacone si fornino i due isomeri:



Finalmente ci sia permesso di dire una parola intorno all'acido bromolapacico. Il Paternò nella sua memoria del 1882 ammise ch'esso contenesse il gruppo OBr, sia perchè non era più dotato di proprietà acide, sia perchè all'ossidazione forniva acido ftalico e non bromoftalico, sia ancora per la sua netta formazione dal derivato monoacetilico dell'acido lapacico. Hoocker e Greene hanno

supposto invece che esso sia un bromolapacone formato per addizione di Br, al posto del doppio legame e per successiva eliminazione di HBr e che abbia quindi la costituzione:



Questa formola spiegherebbe il fatto notato da Paternò che l'acido bromolapacico non subisce trasformazione alcuna per l'azione dell'acido solforico concentrato, ed anche fino ad un certo punto il comportamento con la potassa alcoolica, ma incontra difficoltà per ispiegare la sua formazione così netta dal derivato monoacetilico, ed il fatto che l'acido monobromolapacico per azione dell'anidre acetica e dell'acetato sodico dà lo stesso prodotto che si forma dal lapacone; se l'acido bromolapacico fosse bromolapacone, dovrebbe secondo tutte le probabilità formarsi un derivato bromurato. Del resto la riduzione potrà risolvere la quistione, se ci riuscirà di essere più fortunati nell'avvenire, perchè le esperienze fatte finora non ci hanno condotto ad alcun risultato.

Noi crediamo inutile estenderci ulteriormente su queste considerazioni, e speriamo invece raccogliere altri fatti che servano a chiarire meglio l'argomento ed a togliere i dubbj che tuttora rimangono.

Palermo 1 settembre 1889.

---

**Sull'azione della fenilidrazina  
sull'acido benzidrossamico;  
nota preliminare di G. MINUNNI.**

---

La costituzione chimica dell'acido benzidrossamico e di una serie di derivati dell'idrossilammina appartenenti al gruppo di questo acido non è stata ancora nettamente stabilita, malgrado i bei lavori di Lossen e di Tiemann e Krüger. Questi chimici iniziarono fin dal 1885 un'interessante discussione su questo argomento, discussione che s'è fatta oggi più viva che mai, come lo prova



l'ultima memoria di Lossen pubblicata in uno dei fascicoli di quest'anno degli *Annalen der Chemie* (1).

Alcuni mesi fa io intrapresi una serie di ricerche sull'azione della fenilidrazina sui cennati composti, e siccome altre occupazioni m'impediscono, pel momento, di continuare i lavori con la desiderata speditezza, credo bene comunicare i principali risultati ottenuti finora.

Anzitutto mi sembra utile esporre per sommi capi lo stato attuale della questione almeno per quello che si riferisce all'acido benzidrossamico, la sola sostanza sulla quale io abbia fatto per ora delle esperienze. Le reazioni di questo acido finora studiate sono insufficienti a chiarire la sua natura chimica, come è stato ammesso anche dai sullodati chimici nei loro lavori. Lossen che per il primo preparò l'acido benzidrossamico per l'azione del cloruro di benzoile sul cloridrato d'idrossilammina gli attribuì dapprima la formola di struttura seguente:



ammettendo che il cloruro di benzoile reagisca sull'idrossilammina nello stesso modo come sull'ammoniaca e che l'acido benzidrossamico contenga intatto il benzoile.

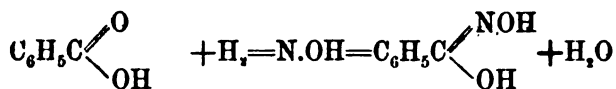
Però nel corso delle sue ricerche egli osservò dei fatti che non potevano spiegarsi colla cennata formola, secondo la quale per esempio la dibenzoanisidrossilammina  $\text{N}(\text{CO.C}_6\text{H}_5)(\text{CO.C}_7\text{H}_7\text{O})(\text{O.CO.C}_6\text{H}_5)$  e l'anisodibenzidrossilammina  $\text{N}(\text{COC}_7\text{H}_7\text{O})(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_7\text{H}_5\text{O})$ , dovevano essere necessariamente due sostanze identiche, mentre dall'esperienza risultò non solo la loro diversità, ma anche il fatto che ognuna di esse è diversa dalla benzoanisidrossilammina  $\text{N}(\text{CO.C}_6\text{H}_5)(\text{CO.C}_6\text{H}_5)(\text{O.CO.C}_7\text{H}_7\text{O})$ .

Per spiegare questi casi di metameria si poteva ricorrere, secondo Lossen a due ipotesi; o ammettere che le cennate sostanze non contenessero più inalterato il radicale acido, o pure che gli stessi radicali fossero capaci di unirsi allo stesso atomo di azoto in modo differente. Quale seguace della teoria dei radicali, Lossen diede in principio la preferenza alla seconda ipotesi, sembrandogli troppo artificioso il negare la presenza del benzoile in una sostanza che deriva da un composto benzoilico non dubbio e che per scissione rigenera facilmente un composto benzoilico. Però le proprietà del-

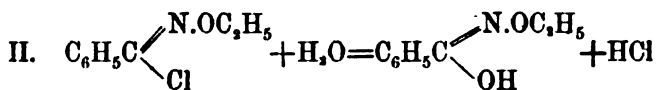
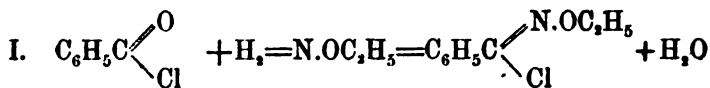
(1) Ann. 252, p. 170.

l'idrobenzamide indussero il Lossen a modificare anche in proposito il suo modo di vedere; questa sostanza pur non contenendo il radicale benzoilico può formarsi da composti benzoilici e rigenerarli in virtù di semplice decomposizione; egli finì quindi col ritornare alla prima ipotesi.

In seguito ai lavori di V. Meyer e di altri chimici sui derivati dell'idrossilammina il Lossen (1), per spiegare la formazione dell'acido benzidrossamico, ammise che quest'ultima reagisca sui cloruri acidi in modo differente dell'ammoniaca e che la formazione dell'acido benzidrossamico sia dovuta ad una reazione analoga alla seguente:



che cioè l'atomo d'ossigeno del carbonile entri in reazione coll'idrogeno amidico come avviene nella formazione delle aldossime e chetossime. La reazione fra il cloruro di benzoile e l'etosilammina che dà origine al benzidrossamato etilico, avverrebbe quindi in questo senso:

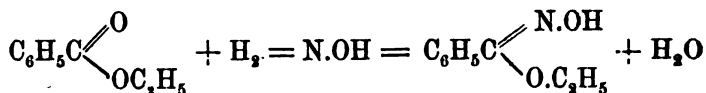


Però questa ipotesi divenne insostenibile in seguito ai lavori di Tiemann e Krüger (2), i quali essendo riusciti a preparare il cloruro  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C.Cl.N.OC}_2\text{H}_5$ , provarono essere questo un composto molto stabile che non si trasforma in benzidrossamato etilico per l'azione dell'acqua, ed osservarono inoltre il fatto non meno importante che per l'azione dell'idrossilammina sul benzoato etilico si ottiene acido benzidrossamico, mentre che, se la sua formazione

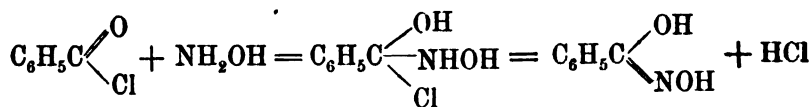
(1) Berichte ecc. t. XVI, p. 873; t. XVIII, p. 1189.

(2) Berichte etc, t. XVIII, p. 727,

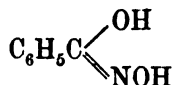
fosse analoga a quella delle ossime, si sarebbe dovuto formare l'acido etilbenzidrossamico in base alla equazione seguente :



Basandosi sui risultati delle sue ultime ricerche Lossen (1) ammette finalmente che nell'azione dell'idrossilamina sui cloruri acidi o sugli eteri si formi dapprima un prodotto di addizione che perdendo acido cloridrico od alcool, dia origine all'acido benzidrossamico :

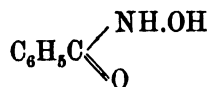


Qualunque sia il modo di formazione dell'acido benzidrossamico, esso avrebbe, secondo Lossen, la costituzione rappresentata dalla formola :



secondo la quale conterrebbe il gruppo ossiimidico (NOH). Questa formola di struttura spiegherebbe i casi di metameria suaccennati e la maggior parte delle proprietà dell'acido benzidrossamico e dei suoi derivati.

Tiemann e Krüger (2) la pensano invece diversamente; essi ammettono per l'acido in questione la formola :

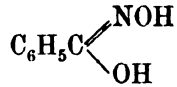


quella stessa cioè che Lossen gli aveva attribuito molti anni fa nel primo periodo delle sue ricerche. Fra i fatti che spingono Tiemann e Krüger a dare la preferenza a quest'ultima formola,

(1) Liebig's Annalen, t. 252, p. 171.

(2) loc. cit.

cito soltanto quello dell'esistenza di un composto  $C_6H_5C(OH).N.OC_2H_5$ , che essi *credono* di avere ottenuto per l'azione dell'acido nitroso sull'etere benzenilamidoossimico e che è diverso dal benzidrossamato etilico; esso è poco stabile e molto meno stabile dovrebbe essere l'acido benzidrossimico da cui deriva ed a cui spetterebbe la formola :



identica a quella ammessa da Lossen per l'acido benzidrossamico che è invece un composto relativamente molto stabile. Nella sua ultima memoria però Lossen espone dei dubbi sull'esistenza di questo composto fornendo nuovo materiale di fatti in favore della sua formola.

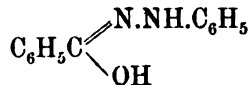
Esposto nei suoi punti principali lo stato attuale della questione, passo alla comunicazione delle mie esperienze.

Io pensai che lo studio del comportamento dell'acido benzidrossamico rispetto alla fenilidrazina avrebbe potuto chiarire nel modo più semplice la sua costituzione.

Infatti se l'acido benzidrossamico avesse la costituzione rappresentata dalla formola :



come ammette il Lossen, esso per l'azione della fenilidrazina si sarebbe trasformato in un derivato idrazinico così costituito :



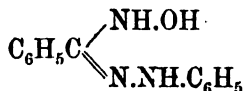
conformemente alla reazione di Just (1), il quale ha mostrato che gl'idrazoni si possono ottenere anche per l'azione della fenilidrazina sulle ossime, in cui al posto del gruppo (NOH) entra il residuo idrazinico (= N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

(1) Berichte ecc. t. XIX, p. 1205.

In tutt'altro modo reagirebbe l'acido benzidrossamico, se a lui spettasse la costituzione espressa dalla formola:

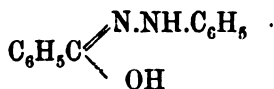


In questo caso potrebbe entrare in reazione l'ossigeno del carbonile e formarsi un idrazone dalla costituzione seguente:



la cui composizione differisce di molto da quella del derivato suaccennato. Però la formazione di un tale composto è a priori poco probabile dietro quanto è noto sul comportamento della fenilidrazina rispetto a sostanze di costituzione analoga a quella II dell'acido benzidrossamico.

Ora il risultato delle esperienze da me istituite parla chiaramente in favore della formola I di Lossen; trattando l'acido benzidrossamico con fenilidrazina ho ottenuto una sostanza, la cui analisi ha fornito cifre che corrispondono benissimo a quelle richieste dalla formola:



La preparazione del derivato idrazinico è una operazione delle più semplici. Si riscalda in un matraccio di Erlenmeyer, munito di una canna ascendente, un miscuglio di acido benzidrossamico e di fenilidrazina libera in quantità press'a poco equimolecolari (p. es. 2 gr. di acido e 3 gr. di fenilidrazina) in un bagno d'olio o di acido solforico. Verso i 50° la massa diventa liquida, a 90° circa incomincia la reazione con lento sviluppo di gas, e fra 130-140° il liquido entra in ebullizione violenta, svolgendo vapori ammoniacali; quando la temperatura ha raggiunto il limite massimo indicato, si continua il riscaldamento per 4, o 5 minuti, si estrae quindi il matraccio dal bagno e lo si lascia raffreddare rapidamente. Alla temperatura ambiente il liquido si rapprende in una massa cristallina rossastra, da cui, per ripetuti lavaggi con etere

si ottiene una polvere bianca, cristallina che viene sospesa in molta acqua e riscaldata a b. m. Siccome la sostanza è pochissimo solubile in acqua, è bene aggiungere a caldo dell'alcool fino a soluzione completa, poi continuare per qualche tempo il riscaldamento per scacciare l'eccesso di alcool, indi filtrare. Dalla soluzione si separa per lento raffreddamento una magnifica sostanza bianca in lunghi aghi aciculari che vengono ricristallizzati nel modo descritto fino a punto di fusione costante, che è situato a 165-166°.

L'analisi elementare diede i risultati seguenti :

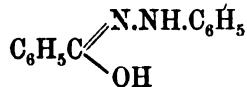
I. gr. 0, 1128 di sostanza fornirono gr. 0, 3062 di anidride carbonica e gr. 0, 0579 di acqua;

II. gr. 0, 1804 di sostanza diedero c. c. 22, 1 di azoto a 26° e m. m. 761.

Da cui si calcola per cento :

	I.	II.
Carbonio	73,94	
Idrogeno	5,70	
Azoto	—	13,61

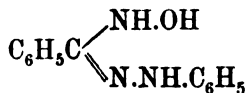
Come già dissi queste cifre conducono alla formola:



che richiede per cento

Carbonio	73,58
Idrogeno	5,66
Azoto	13,21

Mentre quella dell'altro derivato possibile :

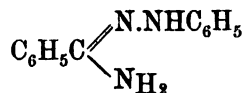


richiederebbe :

Carbonio	68,72
Azoto	18,51

Con ciò non intendo però affermare che la determinazione della composizione della sostanza basti a dimostrarne la costituzione; io mi riservo di continuare questo studio appunto per tentare di fornirne la prova diretta.

La dimostrazione della struttura della sostanza da me ottenuta non sembra un problema difficile a risolversi; infatti se si riuscirà a sostituire direttamente od indirettamente l'eventuale ossidrile col gruppo amidico si otterrà una sostanza avente la costituzione seguente :



sostanza che dovrebbe essere identica a quella che si formerebbe per l'azione della fenilidrazina sulla benzenilamidossima  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNOH NH}_2$  del Tiemann. Mi propongo perciò di studiare questa reazione con le amidossime ed estendere poi le ricerche ad altre sostanze appartenenti al gruppo dell'acido benzidrossanico.

Palermo, Istituto Chimico della R. Università, Settembre 1889.

---

**Azione dell'idrogeno arsenicale**  
**sul permanganato potassico;**  
**nota di D. TIVOLI.**

---

Per avere idrogeno arsenicale puro ho seguito, come altre volte, il metodo della riduzione dell'acido arsenioso coll'idrogeno nascente, preparato con zinco puro e acido solforico diluito puro. Non credo siano ben conosciuti e definiti i fenomeni di riduzione che  $\text{AsH}_3$  opera sulle soluzioni di cromato e bicromato potassico e di permanganato potassico. È noto che il permanganato viene ridotto dall'idrogeno arsenicale con formazione di sesquiossido di manganese e di arseniato potassico, ma non credo, si abbia esatta cognizione del modo col quale il fenomeno ha luogo.

Sciolsi gr. 3 di permanganato potassico puro e secco in 100 c. c. di acqua, e nella soluzione feci passare una corrente rapida di  $\text{AsH}_3$ . Il liquido cambia immediatamente di colore mentre si depone un precipitato color di terra di Siena bruciata. In breve il liquido diviene limpido e senza colore e la precipitazione è completa. Il precipitato trattiene con forza l'arseniato potassico; dev'essere perciò lavato a lungo con molta acqua bollente.

La reazione ha luogo principalmente secondo questa equazione :



Ma nel liquido che resta, assieme all'arseniato potassico, si trovano sempre quantità piccole di arsenito potassico; mentre che il precipitato risulta di idrato di sesquiossido di manganese o idrossido manganico, non puro, ma misto a quantità pure piccole e alquanto variabili di idrato di perossido di manganese; onde colla prima reazione deve accompagnarsi un'altra rappresentata nel modo seguente :



Dimostro la verità delle suddette equazioni.

*Il liquido non contiene più affatto manganese.* — La quantità d'arsenico del sale potassico essendo uguale, come ognun vede, nelle due equazioni, ho determinato il metalloide tanto allo stato di trisolfuro, quanto in forma di arseniato ammonico-magnesiaco (aggiungendo prima al liquido HCl e KClO<sub>3</sub>) ed ho ricavato, nei due casi, quantità di arsenico esattamente corrispondenti al calcolo.

*Nel liquido si trova in massima parte arseniato potassico.* — Infatti, in altra prova, aggiungendo, colle debite norme, alla soluzione la mistura magnesiaca, l'arseniato ammonico magnesiaco che si ha, è di poco inferiore alla quantità richiesta perchè contenga tutto l'arsenico; e dal liquido filtrato, concentrato e reso acido, si ottengono piccole quantità di trisolfuro. Ma questo metodo non è molto esatto; ho seguito ancora quello indicato da L. Meyer, pesando l'argento metallico ridotto per azione dell'acido arsenioso sopra una soluzione ammoniacale bollente di idrossido argenteo. Ho ottenuto in varie esperienze delle quantità d'argento alquanto variabili, ma sempre piccole rispetto alla quantità nota di arsenico totale.

Per confermare le equazioni stabilite, determino il manganese nel precipitato, riducendolo, colla calcinazione ad altissima temperatura, a Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Operando sul precipitato ottenuto da gr. 3 di permanganato, ho avuto un peso di ossido salino che risponde con molta esattezza al dato teorico :

Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcolato  
gr. 1,4493

Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trovato  
gr. 1,4556



Per provare, in ultimo, che il precipitato ottenuto è idrossido manganico misto a piccole quantità di idrato di perossido di manganese, ho misurato l'ossigeno che si può ricavare da un dato peso di precipitato. Grammi 1,7850 di precipitato disseccato, forniti da gr. 3 di permanganato, furono fatti bollire coll'acido solforico concentrato, raccogliendo il gas sotto il mercurio. Se il manganese del precipitato fosse tutto in forma di  $MnO_2$ , avrei dovuto ottenere c. c. 210,8 di ossigeno, se fosse tutto in forma di sesquiossido c. c. 105,4; ricavai circa 120 c. c. di ossigeno; dunque la massima parte del metallo è allo stato di idrossido manganico.

Per confermare vie più l'esattezza delle equazioni stabilite restava a determinare il volume di gas  $AsH_3$ , che era assorbito da un dato peso di permanganato potassico. Per far questo mi sono servito di un pallone di vetro il quale, riempito del gas, veniva poi chiuso con tappo di gomma che portava un tubo a bolla e a chiavetta. Questo semplice apparecchio del Cavazzi è ottimo ogni qualvolta si tratti di studiare reazioni fra speciali soluzioni e gas poco o punto solubili in esse. Il pallone di  $\frac{3}{4}$  di litro circa, fu riempito di  $AsH_3$ ; quindi, immergendolo nell'acqua fredda e colle cure dovute, feci entrare in esso a poco a poco una soluzione di gr. 3 di permanganato in 100 di acqua, continuando lungo tempo ad agitarlo per facilitare la reazione. Finalmente, misurando l'acqua che poteva entrare nel pallone, conobbi il volume del gas assorbito.

Grammi 3 di permanganato, secondo le equazioni date, dovrebbero assorbire c. c. 211,8 di  $AsH_3$ , a  $0^\circ$  e 760<sup>mm</sup>. Fatte le debite correzioni (anche relativamente alla solubilità di  $AsH_3$ , nell'acqua) il volume del gas assorbito fu sempre, in varie prove, quasi identico a quello voluto dal calcolo.

Da questi esperimenti risulta ancora che la soluzione di permanganato potassico è atta ad assorbire rapidamente e completamente l'idrogeno arseniato.

Chieti, laboratorio chimico del R. Istituto tecnico, 1889

## Ricerche sul gruppo furanico.

### I. Sui pretesi isomeri dell'acido piromucico e del furfurolo;

di V. OLIVERI ed A. PERATONER.

La formola oggi stabilita per il furano non ammette che due soli monocarboacidi, corrispondenti alle posizioni  $\alpha$  e  $\beta$  del nucleo. Intanto sono stati descritti tre isomeri, cioè l'acido piromucico, l'acido isopiromucico da Limpricht (1) e l'acido  $\beta$ -piromucico da Stenhouse (2). Sulla costituzione dell'acido piromucico non regna più alcun dubbio; è stato nettamente dimostrato che ad esso compete la formola corrispondente ad un  $\alpha$ -derivato. Le conoscenze invece intorno agli altri due acidi, ritenuti come isomeri, non sono tali da poter concludere qualche cosa sulla loro costituzione. Abbiamo perciò intrapreso lo studio di questi corpi allo scopo di determinare in essi il posto del carbossile e di confrontarli col  $\beta$ -derivato di costituzione certa che ci siamo proposti di preparare sinteticamente.

Però avendo ancora in corso la preparazione dell'acido  $\beta$ -carbofuranico siamo riusciti a semplificare la questione degli isomeri finora conosciuti e pubblichiamo del nostro lavoro questa prima parte, che ha per iscopo di dimostrare che l'acido isopiromucico e l'acido  $\beta$ -piromucico sono identici e non isomeri dell'acido piromucico, come identico col furfurolo è il fucusol (3), dalla cui ossidazione Stenhouse ottenne l'acido  $\beta$ -piromucico.

(1) Annalen 165, p. 256.

(2) Annalen 74, p. 284.

(3) Trovandosi il nostro lavoro ancora in corso di stampa ci è pervenuto il fascicolo 15° (7 ottobre) dei *Comptes Rendus* contenente un lavoro di Maquenne sul fucusol, nel quale l'a. dimostra che il fucusol è un miscuglio di furfurolo e metilfurfurolo. Nelle nostre ricerche, che in complesso concordano con quelli di Maquenne non abbiamo potuto trovare un omologo del furfurolo, ma bensì una sostanza non avente carattere d'aldeide e bollente sopra 170° che fu separata mediante il bisolfito sodico.

*Acido isopiromucico.* Le proprietà che secondo Limpricht differenziano l'isoacido dall'acido piromucico sono: il suo punto di fusione sito verso gli 80°, la sua maggiore solubilità in acqua e la minore energia colla quale decompone il carbonato baritico.

Trovandoci in possesso delle acque madri della preparazione di più di due chilogrammi di acido piromucico (dall'acido mucico), che dovevano contenere l'isoacido, le abbiamo trattato con etere e, svaporato l'estratto etereo, abbiamo ripreso con poca acqua bollente; col raffreddamento si sono depositati dei cristalli di acido piromucico. Le nuove acque madri le abbiamo trattato pure con etere, ed eliminato il solvente, abbiamo cristallizzato questo nuovo residuo frazionatamente dalla benzina. Le cinque frazioni così ottenute fondevano dai 131 a 128°.

Dalla porzione fusibile a temperatura più bassa abbiamo preparato l'etere etilico mediante l'azione dell'acido solforico sulla soluzione alcoolica dell'acido, nelle proporzioni di 4 p. di sostanza, 4 p. di alcool assoluto e 3 p. di acido solforico concentrato. L'etere ottenuto aveva tutti i caratteri dell'etere piromucico, come esso si fondeva a 34-35° e bolliva a 191°.

Questo etere riscaldato in tubo chiuso, a bagno d'acqua salata, con ammoniaca acquosa concentrata ci fornì l'amide corrispondente che dietro purificazione e cristallizzazione fondeva a 141-142°, cioè alla stessa temperatura, in cui fonde l'amide dell'acido piromucico.

Contraducendo queste esperienze quelle di Limpricht, così a toglierci ogni dubbio, le abbiamo ripetute mettendoci nelle stesse condizioni indicate da questo autore. Più di due litri di prodotto grezzo, ottenuto nella distillazione secca dell'acido mucico (e contenente circa 500 grammi di acido piromucico) vennero trattati a freddo con eccesso di carbonato baritico in polvere. Il liquido fu estratto con etere; e questa soluzione, dopo esser stato svaporato il solvente, lasciò un residuo di 3-4 grammi che tosto si solidificò. Sciolta questa sostanza in soluzione di carbonato sodico trattammo di nuovo con etere ed operammo separatamente sulla soluzione eterea e su quella di carbonato sodico.

Soluzione eterea. — La piccola quantità di resina che ottenemmo dopo avere scacciato l'etere, venne riscaldata in un apparecchino a sublimazione per 3 ore a bagno d'acqua salata facendo passare una lenta corrente d'acido carbonico. Si depositò nella canna annessa

all'apparecchio pochissima sostanza oleosa, mentre sulle pareti del vaso stesso osservammo la formazione di cristalli. Questi cristalli avevano tutte le proprietà ed il punto di fusione (127°) dell'acido piromucico.

L'olio fu sciolto nell'etere, e, svaporato spontaneamente il solvente, lasciato nel vuoto sull' $H_2SO_4$  per parecchi giorni, dopo i quali si solidificò. I cristalli così ottenuti dopo essere stati spremuti tra carte fondevano a 118°.

Soluzione in carbonato sodico. — Messo in libertà l'acido, lo estrassimo con etere e lo sottoposimo come sopra alla sublimazione in corrente d'anidride carbonica. Si ottennero anche qui un olio e una buona quantità di cristalli fusibili a 129°. L'olio trattato nel modo precedentemente indicato fornì altri cristalli fusibili a 120°.

Questa seconda esperienza ci confermò quanto prima avevamo trovato, che cioè operando anche su quantità grandi di acido piromucico grezzo (proveniente dalla distillazione dell'acido mucico) non si riesce a ricavarne un acido più solubile, sublimabile e fondente attorno 80°. Le tracce di olio e di resina solubili che si formano nella distillazione secca dell'acido mucico e che aderiscono tenacemente all'acido piromucico purificato per semplici cristallizzazioni dall'acqua, possono abbassare notevolmente il suo punto di fusione; e non è improbabile che l'acido preparato da Limpricht non ne sia stato ecevro, come noi per campioni anche sublimati abbiamo potuto osservare un abbassamento di 10 e più gradi nel punto di fusione.

Queste tracce di sostanza oleosa possono eliminarsi solamente cristallizzando l'acido piromucico più volte dalla benzina, qualora si tratti di piccole quantità o meglio dal toluene quando si voglia operare in grande.

*Fucusol* (aldeide  $\beta$ -piromucica di Stenhouse). Per lo studio dell'acido  $\beta$ -piromucico siamo partiti dalla sua aldeide. Stenhouse (1) distillando con acido solforico diluito alghe (fucus), sfagno, licheni (cetraria islandica, usnea, ramalina) e felci (pteris aquilina) ottenne un olio bollente a 171-172°, il quale aveva tutti i caratteri di un' aldeide che chiamò fucusol, e per ossidazione gli fornì un acido fusibile a 130° che ritenne isomero dell'acido piromucico. Noi

(1) Phil. Mag [3] 18,122 — ; 37,226.

Annalen 35,301 — : 74,278.

seguendo lo stesso metodo dell'autore colle indicazioni date da Schwanert per la preparazione del furfurol dalla crusca abbiamo distillato la cetraria islandica. Avremmo preferito di prendere come punto di partenza il fucus e non trovandosi nei nostri mari nessuna specie di queste alghe, frequenti nel mare del Nord e nel Baltico, ci siamo rivolti alle primarie fabbriche germaniche, perchè volessero incaricarsi della preparazione del fucusol. Rifutandosi queste, ci trovammo costretti ad operare sulla cetraria per piccole porzioni mancandoci i mezzi per la preparazione in grande.

Ci siamo serviti di un alambicco comune della capacità di 10 litri rivestito internamente di piombo ed abbiamo adoperato sempre un chilogramma di lichene. Questo veniva bagnato la sera prima della distillazione con un miscuglio di 4 litri d'acqua e un chilogramma d'acido solforico, e pestato per imbibersi di liquido. L'indomani si passava nell'alambicco e si distillava, finchè fossero passati circa 2 litri. Le distillazioni in questo modo andavano regolarmente, mentre che adoperando meno acqua o maggiori quantità di lichene la massa si rigonfiava molto e lo sviluppo di anidride solforosa diveniva insopportabile, senza che il rendimento in fucusol fosse migliore. Si distillarono così circa 40 chili di lichene.

Il liquido ottenuto da ogni 15 distillazioni all'incirca si neutralizzava con carbonato sodico e si distillava dopo aggiunta di sal marino sempre a metà, ripetendo le distillazioni, finchè il liquido si riducesse a circa 3 litri; si depositava allora una piccola quantità di olio. Il prodotto acquoso dell'ultima distillazione veniva più volte estratto con etere, il quale, svaporato, lasciava una discreta quantità di olio.

Per purificare l'aldeide abbiamo aggiunto a questi residui soluzione di bisolfito sodico, nella quale si disciolsero in massima parte sviluppando molto calore. Agitando quindi con etere abbiamo separato una sostanza oleosa non avente odore di aldeide, ma in quantità troppo piccola per poterla analizzare. Dalla soluzione nel bisolfito abbiamo messo in libertà l'aldeide aggiungendo soluzione di idrato sodico (1) al 7 % fino a leggera reazione alcalina ed ab-

(1) La decomposizione del composto dell'aldeide col bisolfito deve essere effettuata mediante l'idrato sodico e non con acidi diluiti, poichè l'anidride solforosa che si svolge resinifica fortemente l'aldeide.

biamo estratto con etere. Asciugata sul cloruro di calcio l'aldeide passava alla distillazione tutta fra 158-160° (non corretta).

All'analisi ci ha fornito i seguenti risultati:

I. gr. 0, 2003 di sostanza diedero gr. 0, 4633 di anidride carbonica e gr. 0,0850 di acqua.

II. gr. 0, 2705 di sostanza diedero gr. 0, 6212 di anidride carbonica e gr. 0, 1020 di acqua.

Cioè su 100 parti:

	Trovato		Calcolato per
	I.	II.	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Carbonio :	63, 08	62, 66	62, 50
Idrogeno :	4, 71	4, 19	4, 15

Avendo il fucusol tutti i caratteri fisici del furfurool abbiamo voluto paragonare questi due corpi depurando anche il furfurool nel modo sopraindicato. Il prodotto per questa esperienza ci fu gentilmente inviato dal Prof. Michele Fileti da Torino, al quale rendiamo qui pubbliche grazie. Di questo furfurolo una piccola parte non si combinava col bisolfito; estratta con etere e distillata passava sopra i 170°, ma non era in quantità tale da permetterci di farne l'analisi elementare.

Il furfurool ricavato dalla soluzione del bisolfito mediante l'idrato sodico bolliva, dopo esser stato asciugato sul cloruro di calcio a 157-160° (massima parte a 159°), il fucusol nelle identiche condizioni a 158-160° (massima parte a 159°). Furfurool e fucusol bollono dunque alla stessa temperatura corretta di 160°,85 alla pressione ridotta a 0° di 759<sup>mm</sup>, 05.

Per dimostrare sempre più l'identità delle due aldeidi ne abbiamo preparato gl'idrazoni col metodo di E. Fischer (1). Questi idrazoni furono depurati precipitando la loro soluzione eterea con ligroina, e si presentavano allora ambidue sotto l'aspetto di laminette con colore leggermente grigiastro, le quali fondevano contemporaneamente alla temperatura non corretta di 90-92°, mentre Fischer indica 97°.

*Acido β-piromucico di Stenhouse.* Abbiamo trasformato il fucusol

(1) Berichte 17,574.

nell'acido corrispondente seguendo il metodo di U. Schiff (1) colle proporzioni di c. c. 10 di fucusol, gr. 5 d'idrato potassico e c. c. 10 d'acqua. Estratto l'alcool furfurico con etere, abbiamo ricavato l'acido dalla soluzione alcalina, lo abbiamo decolorato con nero animale e purificato per cristallizzazione dal toluene e dalla benzina. Ebbimo gr. 4,5 di acido puro che si fondeva a 128-129° (non corr). L'acido piromucico dallo zucchero di latte purificato per cristallizzazione dal toluene e dalla benzina fondeva anch'esso a 128-129°.

L'acido proveniente dal fucusol fu eterificato nel modo già detto, con alcool ed acido solforico. L'etere risultante aveva tutti i caratteri dell'etere piromucico; infatti confrontato con un campione di piromucato di etile, mostrava lo stesso odore, l'istessa forma cristallina appartenente al sistema monoclinico (1), e riscaldati i due eteri in due tubicini nello stesso bagno, fondevano a 34-35°; distillati passavano alla stessa temperatura corretta di 191°,48 sotto la pressione ridotta a 0° di 758<sup>mm</sup>, 65.

I campioni dei due eteri furono trasformati in amidi per l'azione dell'ammoniaca alcoolica; i prodotti ottenuti si depurarono con cristallizzazione dall'acqua alcoolica e si fusero simultaneamente a 140-141°.

---

Da queste esperienze risulta chiaramente che tanto l'acido isopiromucico di Limpricht, quanto l'acido  $\beta$ -piromucico di Stenhouse sono identici coll'acido piromucico e che anche il fucusol, ed il furfurolo sono l'istessa cosa. Il punto di ebollizione più elevato del fucusol, osservato da Stenhouse, deve attribuirsi alla presenza di sostanze estranee nell'aldeide che questo sperimentatore ebbe fra le mani.

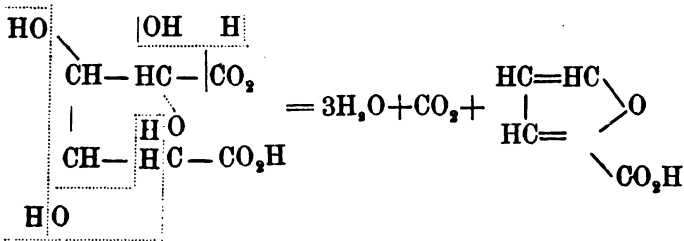
Le nostre esperienze portano ancora alle seguenti conclusioni:

La trasformazione dell'acido mucico in furancarboacido per mezzo del calore avviene unicamente nel modo che ordinariamente si ammette, che cioè quest'acido perdendo 6 atomi d'idrogeno, 5 di ossigeno ed uno di carbonio allo stato di acqua ed anidride carbonica fornisca una

(1) Berichte 19, 2154.

(1) Lo studio comparativo delle costanti cristallografiche ed ottiche viene fatto dal Signor Dr. Bucca di Roma, dal quale sarà fra breve pubblicato.

catena a 4 atomi di carbonio chiusa dall'atomo di ossigeno alcoolico rimasto legato ai due atomi di carbonio attigui ai due carbossili.



Questo schema della reazione (o altro simile) spiega nel miglior modo la formazione del solo acido  $\alpha$  monocarbofurano.

D'altro canto la genesi di un'isomero, il  $\beta$ -derivato, teoricamente non sarebbe possibile se non ammettendo che, mentre uno dei carbossili dell'acido mucico venga eliminato, l'altro subisca una trasposizione portandosi al posto  $\beta$ , ipotesi questa che non ci sembra molto probabile.

La formazione del fucusol dai fucus, sfagno licheni, e felci avviene nello stesso modo, nel quale il furfurolo prende origine da quasi tutti gli idrati di carbonio. E perciò le sostanze dalle quali si forma il fucusol sono celluloso, amido ecc., e nel caso speciale della cetraria islandica la lichenina; e di conseguenza era da aspettarsi che sperimentalmente abbiamo dimostrato, che cioè l'aldeide ottenuta dalla cetraria dovesse essere identica col furfurolo ottenuto dagli altri idrati di carbonio.

Palermo, Agosto 1889.—Laboratorio di Chimica della R. Università.



È fatto costante nella storia delle scienze sperimentali che ogni qualvolta viene scoperta una nuova legge, sono contemporaneamente accennati dei casi speciali, in cui questa legge non è seguita; pero è anche un fatto costante che gli studj ulteriori vanno mano mano facendo sparire queste anomalie, e quando la legge è vera, si perviene finalmente ad uno stato di maturità ed ad un concetto generale di essa che riassume tutti i singoli casi e spiega e comprende quelle che in principio sembravano anomalie. Basta rammentare il graduale sviluppo della legge di Dulong e Petit e della teoria di Avogadro per convincersi della verità di quanto affermo. Onde a me sembra di non eccedere i limiti delle ordinarie previsioni scientifiche asserendo che le numerose eccezioni trovate dal Raoult per la legge importantissima che congiunge i pesi molecolari delle sostanze coi punti di congelamento delle loro soluzioni, dovranno anch'esse mano mano sparire per essere comprese tutte in una concezione più larga della legge stessa. E non pochi passi certamente si sono fatti in questa via negli ultimi due anni.

E però sin dal primo momento in cui cominciai ad occuparmi dello studio dei punti di congelamento delle soluzioni delle sostanze organiche, non mi credetti autorizzato ad accettare tutte le regole stabilite dal Raoult in riguardo al comportamento delle varie sostanze in uno stesso solvente. Il Raoult (1), in una delle sue prime pubblicazioni, è venuto alla seguente conseguenza: " In tutti i liquidi gli abbassamenti molecolari di congelazione dovuti ai differenti composti si avvicinano a due valori invariabili per ciascun liquido, e di cui l'uno è doppio dell'altro. Il maggiore si presenta il più sovente e costituisce l'abbassamento molecolare normale. Il più debole corrisponde al caso in cui le molecole del corpo sono saldate due a due. "

Concetto questo che l'autore svolge più ampiamente nella

(1) Comptes Rendus, t. 95, p. 1030, 1882.

memoria pubblicata negli *Annales de Chimie et de Physique* (1) e sul quale ha in ogni occasione insistito.

Nel presente lavoro mi sono proposto di portare un contributo sperimentale allo studio delle variazioni dell'abbassamento molecolare prodotto dalle varie sostanze sul punto di congelamento della benzina (2). Ho prescelto la benzina perchè per questo solvente appunto sono state trovate dal Raoult il maggior numero di eccezioni. Ed infatti nella nota citata, pubblicata nei *Comptes Rendus* (3) egli già afferma che l'abbassamento molecolare nella benzina è compreso fra 47 e 51, in media 49, ad eccezione di alcuni alcoli ed alcuni acidi. Nella memoria poi pubblicata negli *Annales* (4) dà a queste eccezioni un carattere più preciso e di maggiore generalità dicendo: " In quanto agli alcoli, al fenol, agli acidi (cioè ai composti contenenti l'ossidrile) il loro abbassamento molecolare nella benzina è compreso ordinariamente fra 23 e 27 e si avvicina alla media 25, numero sensibilmente eguale alla metà dell'abbassamento normale. „ E lo stesso concetto ripete nella nota posteriore pubblicata nei *Comptes Rendus* (5) dicendo: " Se la benzina è il dissolvente e se la materia organica disciolta non è un alcool, nè un fenol, nè un acido si ha  $M = \frac{49}{A}$ . „ — Anche però questa regola dell'abbassamento metà del normale prodotto dai composti contenenti l'ossidrile, ha secondo Raoult la sua eccezione nell'acido picrico e nel jodoformio. L'acido picrico, nonostante che contenga l'ossidrile, dà luogo all'abbassamento normale; il che Raoult (l. c., p. 77) attribuisce al fatto ch'esso forma con la benzina un composto definito. Il jodoformio (6) invece dà risultati che conducono ad ammettere la formula doppia  $2(\text{CHI}_3)$ . Aggiungerò inoltre che secondo le esperienze stesse del Raoult un altro fenol, oltre l'acido picrico, fornisce nella benzina l'abbassamento molecolare normale, ed è il salicilato

(1) 6<sup>me</sup> série, t. II, p. 87 e seguenti 1884.

(2) Di taluni dei risultati ottenuti ho già reso sommariamente conto in due notizie preliminari inserite nei *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft* t. XXI, p. 3178 e t. XXII, p. 1430.

(3) t. 93, p. 1030.

(4) l. c. p. 77.

(5) t. CI, p. 1056.

(6) *Annales* t. VIII, p. 327, 1886.

metilico  $C_6H_4$   $\begin{cases} \text{CO} - \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{cases}$ , la cui natura fenica sembra sia a lui

sfuggita.

Questi erano i fatti che risultavano dagli importanti lavori del Raoult, quando io intrapresi a studiare l'argomento; e già nella prima memoria pubblicata col Nasini nel marzo 1886 (1) non mancammo di far rilevare che l'acido lapacico, che è un ossichinone, forniva in soluzione nella benzina numeri normali allontanandosi dalla regola di Raoult per i composti ossidrilici. Provavo in seguito (2) che la eccezione inversa trovata dal Raoult per il jodoformio basava sopra un errore materiale, dapoicchè il jodoformio, in soluzione anche di concentrazione molto varia dà valori normali e che conducono alla formola  $CHI_3$ ; questo risultato era poco dopo confermato da v. Klobukow (3).

Prima di passare alla relazione delle mie esperienze credo utile allo scopo di mettere sott'occhio al lettore tutte le determinazioni che sono state sinora fatte impiegando la benzina come solvente, perchè dello stato della quistione ciascuno possa formarsi un concetto preciso.

E perchè il quadro riesca più completo possibile comincerò dal Raoult. Questo chimico ha studiato 50 sostanze in soluzione nella benzina, compreso il jodoformio, delle quali 40 gli hanno fornito un abbassamento molecolare normale, le altre 10 anormale. Però abbiamo già osservato che il jodoformio dà anch'esso l'abbassamento normale, cosicchè si riducono a 9 i corpi che fanno eccezione, e sono questi gli alcoli metilico, etilico, butilico ed amilico, il fenol e gli acidi formico, acetico, valerico e benzoico. Fra i composti che danno l'abbassamento normale sono compresi corpi di funzione chimica svariaticissima a cominciare dal solfuro di carbonio e dai cloruri di zolfo, fosforo, arsenico, stagno, passando poi a parecchi idrocarburi delle serie grassa ed aromatica ed ai loro prodotti di sostituzione aloidi e nitrati e venendo a taluni eteri ed aldeidi, a qualche solfuro, cianato e solfocianato alcoolico, all'anidride acetica, alla canfora, alla santonina ed a parecchi alcaloidi e finalmente all'acido picrico ed al salicilato metilico (4). Manca però nel lavoro del Raoult l'indicazione caso per caso della concentrazione delle

(1) Gazzetta Chimica t. XVI, p. 262.

(2) Gazzetta Chimica t. XIX, p. 355.

(3) Zeitschrift f. phys. Chemie, t. III, p. 351.

(4) Annales, t. II. p. 75 e 76.

soluzioni adoperate, e sembra inoltre che i coefficienti di abbassamento siano stati dedotti dai risultati ottenuti da una sola soluzione e non da soluzione di concentrazione varia.

Nelle esperienze con la benzina la concentrazione delle soluzioni impiegate dal Raoult era tale da produrre da 1 a 2 gradi di abbassamento nel punto di congelamento del solvente (1) e più precisamente le soluzioni eran tali da racchiudere una molecola di sostanza (in grammi) per 2 chil. del solvente (2). Quest'ultima indicazione più precisa sembra corrisponda al vero, ed infatti l'abbassamento molecolare per l'alcool etilico trovato dal Raoult eguale a 28,5 corrisponde precisamente, secondo le mie determinazioni, ad una soluzione contenente 46 gr. di alcool per 2000 gr. di benzina, ossia il 2,3 di % alcool.

Alle pubblicazioni del Raoult seguirono le ricerche mie e di Nasini (3), dirette principalmente allo scopo di riconoscere se la legge potesse applicarsi a risolvere i problemi di polimeria, ma limitandomi qui a riferire ciò che riguarda le soluzioni benzoliche, noi abbiamo allora soltanto esaminato l'acido lapacico, il lapacone e la santonide, ottenendo per tutti e tre questi corpi numeri normali per l'abbassamento molecolare. Poco dopo il Dr. G. Magnanini (4), avvalendosi del nostro stesso apparecchio, determinava, anche in soluzione benzolica, l'abbassamento molecolare del bromuro di piperilene. Con l'intervallo di circa due anni, ed in seguito alla pubblicazione di V. Meyer (5), che ebbe la fortuna di sapere attirare l'attenzione dei chimici sull'importanza del metodo di Raoult, il Beckmann (6) mostrava che l'acetossima, la benzaldossima, l'ansoldossima, e la canforossima davano in soluzioni benzoliche abbassamenti molecolari circa metà del normale come i composti ossidrilici; mentre l'acetone, la benzaldeide e la canfora li davano normali, e pubblicava in seguito un lavoro abbastanza esteso sul comportamento relativo di varie sostanze in soluzione nella benzina, nell'acido acetico e nell'acqua (7). Questo lavoro del Beck-

(1) *Compt. Rend.* t. 95, p. 187.

(2) *Annales* II, p. 67.

(3) *Gazzetta Chimica* t. XVI, p. 262.

(4) *Gazzetta Chimica* t. VVI, p. 392.

(5) *Berichte* t. XXI, p. 236.

(6) *Berichte* t. XXI, p. 776.

(7) *Zeitschrift f. phy. Chemie* t. II, p. 638 e 715.

mann è degno di particolare attenzione perchè oltre a contemplare parecchie sostanze scelte con sano criterio, estende le osservazioni per soluzioni di concentrazione molto differente. I corpi che il Beckmann esamina, sempre limitandomi alle soluzioni benzoliche, sono, oltre a quelli soprariferiti: l'acetofenone, il benzofenone, l'acetofenonossima, la benzofenonossima; il cloral, il suo idrato e l'alcoolato; l'alcool etilico, il borneol ed il benzidrol; gli acidi benzoico ed acetico, il benzoato etilico e l'anidride benzoica; il fenol ed il fenetol; la nitrobenzina e la naftalina, e finalmente l'etere etilico della benzaldossima ed il cianuro di etile bimolecolare recentemente scoperto da E. von Meyer.

Nel frattempo fra la prima pubblicazione del Beckmann e l'altra più estesa sopracitata, si occupava dello stesso argomento anche Hentschel (1), con un lavoro meno completo di quello del Beckmann e nel quale confermava ancora una volta che l'acido acetico nella benzina produce un abbassamento molecolare metà del normale e studiava il comportamento in soluzione benzolica del formiato metilico, del perclorometilformiato, del triclorometildicloroformiato, dell'acetato metilico, della paraldeide, dell'etere acetoacetico e dell'acido formico.

Un altro lavoro d'indole generale è stato più recentemente pubblicato dal Dr. Gaetano Magnanini (2) e comprende lo studio del comportamento del pirrolo e dei suoi derivati, cioè: pirrolo, n-metilpirrolo, n-etilpirrolo,  $\alpha$ - $\beta'$ -dimetilpirrolo,  $\alpha$ -acetilpirrolo, acido  $\alpha$ -carbopirrolico e suo etere metilico, e tetrajodopirrolo.

Oltre a queste pubblicazioni, nelle quali è manifesto lo scopo di studiare l'andamento della legge nelle soluzioni benzoliche, altre determinazioni dell'abbassamento molecolare prodotto da varie sostanze in soluzione nella benzina, sono state fatte con indirizzo meno generale, ma che giova pure aver presenti. Così Sabaneieff (3) ha esaminato l'essabromometilene; Lellmann e Schwander (4) la diparanitrobenzilpiperideina; v. Klobukoow (5) la metilmetinorfina; Magnanini (6) l'etere metilico dell'acido tetrametilpirrolpirroilcar-

(1) Zeitschrift f. phys. Chemie t. II, p. 306.

(2) Gazzetta Chimica t. XIX, 141 e p. 251.

(3) Berichte t. XIX, Ref. p. 249.

(4) Berichte t. XXII, p. 1332.

(5) Zeits. f. phys. Chemie t. III. p. 476.

(6) Gazz. Chim. t. XVIII, p. 548 e t. XIX, 435.

bonico e i tetrabromuri di diallile; Beckmann (1) il mentone destro e levogiro e le corrispondenti ossime; Grassi-Cristaldi e Gucci (2) l'iposantonina e l'isoposautonina; e finalmente T. Costa (3) gli eteri amilici del timolo, dell'eugenolo, dell' $\alpha$  e  $\beta$ -naftolo e la diamilresorcina.

A questi lavori bisogna finalmente aggiungere lo studio fatto da me e Nasini (4) sul comportamento del jodio, del solfo e del fosforo in soluzione nella benzina, e quello ancor più recente (5), nel quale sono compresi i risultati ottenuti col cianato ed il cianurato di etile, il metastiolo, l'apiolo e l'isoapiolo, i due essacloruri di benzina, la clorocanfora, il benzile, il timochinone, il carvol ed il suo composto con  $H_2S$ , l'amarina, l'acido usnico e l'anilide usnica.

Queste sono a mia conoscenza tutte le determinazioni di pesi molecolari fatte col metodo di Raoult ed impiegando come solvente benzina, che siano state fino al giorno di oggi pubblicate, trascurando beninteso le due note preliminari da me pubblicate nei *Berichte* e delle quali la prima è contemporanea alla pubblicazione del Beckmann.

Dall'assieme dei fatti accennati risulta che la maggior parte delle sostanze dà nella benzina dei valori normali, che il coefficiente di abbassamento nella benzina non subisce ordinariamente col variare della concentrazione dei mutamenti maggiori di quello che subisce per altri solventi, ed anzi il Magnanini ha osservato che l'etere metilico dell'acido tetrametilpirrolpirroilcarbonico dà in soluzione benzolica numeri normali, mentre in soluzione acetica si ottengono risultati anormali e variabili con la concentrazione (6).

Però anche da tutte le osservazioni risulta concordemente che taluni speciali composti nella benzina si comportano in modo affatto anormale, e questi composti sono principalmente gli acidi, gli alcoli ed il fenol, le ossime ed il pirrolo. E che questa proprietà, se non alla presenza dell'ossidril, come in principio aveva annunziato il Raoult, sia collegata alla funzione chimica del corpo, risulta pure dai fatti cennati, dappoichè gli eteri in generale presentano

(1) *Annalen*, p. 250, 323.

(2) *Gazz. Chim. t. XIX*, p. 381 e p. 395.

(3) *Gazz. Chim. t. XIX*, p. 498.

(4) *Gazz. Chim. t. XVIII*, p.

(5) *Gazz. Chim. t. XIX*, p. 195.

(6) *Gazz. Chim. t. XIX*, p. 141.

un comportamento normale. Lo studio del lavoro del Beckmann, senza dubbio il più completo, mostra inoltre che gli alcoli in soluzioni benzoliche molto diluite danno anch'essi valori normali, e che il coefficiente di abbassamento varia per essi con una estrema rapidità.

I risultati ottenuti non sono presentati dai diversi autori sotto una stessa forma. Raoult si riferisce sempre all'abbassamento mololare, cioè al prodotto del coefficiente di abbassamento pel peso mololare della sostanza; ed io e Nasini abbiamo sempre seguito la stessa forma; il Beckmann invece dal coefficiente di abbassamento calcola il peso mololare per mezzo della costante che rappresenta l'abbassamento normale, e molti altri, come il Magnanini presentano i risultati sotto tale forma; altri e particolarmente l'Hentschel calcolano invece l'abbassamento prodotto da 1 mol. di sostanza in 100 del solvente per confrontarlo alla costante 0,68 che secondo il Raoult rappresenta l'abbassamento prodotto da una molecola di un corpo qualunque sciolta in 100 molecole di un solvente qualunque (1); legge questa, la cui esattezza è molto dubbia dietro le ricerche di Eykmann (2) con le quali è provato che gli acidi grassi superiori e specialmente il laurinic ed il palmitico non la seguono punto se adoperati come solventi.

In quanto ai coefficienti di abbassamento il Raoult li calcola riferendoli a 100 parti in peso del solvente, mentre l'Arrhenius (3) ha suggerito di riferire la concentrazione a quantità corrispondente al peso mololare in grammi sciolti in un litro, per essere più di accordo con la teoria di van't Hoff (4). Io e Nasini abbiamo sempre seguito il primo metodo, nè posso fare diversamente in questa Memoria perchè la maggior parte dei dati sperimentali erano già stati raccolti prima della pubblicazione dell'Arrhenius, ed avrei dovuto riprendere tutto il lavoro da capo.

Del resto per la parte pratica della quistione le differenze che si ottengono calcolando i risultati secondo Raoult o secondo Ar-

(1) Annales, t. II, p. 92.

(2) Zeitsch. f. ph. Ch. III, p. 205.

(3) Zeits. f. phy. Chem. t. II, p. 493.

(4) Eykmann (Zeits. III, p. 203) dice che il numero calcolato da van't Hoff è 52,5 ed attribuisce erroneamente a Beckmann la scelta della costante 49 che è dovuta a Raoult.

rhenius non sono tali, pei limiti di concentrazione di cui ordinariamente si fa uso, da indurre a conseguenze molto diverse: nè del resto mi sembra che l'uno e l'altro metodo di calcolo siano inappuntabili anche dal punto di vista teorico, ed anzi i risultati ottenuti dal Costa coi derivati amilici del timolo, eugenolo, resorcina e naftoli fanno inclinare a preferire pel momento il vecchio modo di calcolare.

In quanto al valore della costante che rappresenta l'abbassamento normale nella benzina essa è stata prima indicata dal Raoult come prossima a 50 (1) e poscia è stata fissata a 49 (2). Il van't Hoff dalla formola  $T = 0,02 \frac{T^2}{W}$  la ha calcolato eguale a 53 (3).

Tutti gli autori sopracitati nel calcolo dei pesi molecolari, eccetto il Sabaneieff che ammette 52,5, hanno fatto uso della costante stabilita dal Raoult, ed è degno di nota il fatto che da Beckmann che ha per il primo applicato estesamente per le soluzioni benzoiche il modo di calcolare il coefficiente di abbassamento suggerito dall'Arrhenius, come dagli altri non si è pensato che conveniva in questo caso uniformarsi completamente alle vedute teoriche dal van't Hoff scegliendo come costante il numero 53 da lui calcolato.

In questa Memoria, come ho già accennato, la concentrazione della soluzione, il coefficiente di abbassamento e l'abbassamento molecolare sono calcolati secondo Raoult, e sono inoltre aggiunte due colonne dove sono iscritti i pesi molecolari che risultano dal coefficiente di abbassamento ammettendo come costante i due valori 49 e 53, il primo dedotto sperimentalmente da Raoult, l'altro calcolato da van't Hoff. — Nella esposizione dei risultati ottenuti tratterò separatamente di ogni gruppo di sostanze, cioè fenoli, alcoli, acidi, alcaloidi, ecc. ecc. In quanto al modo di operare credo inutile estendermi, e mi basti il dire che nelle varie determinazioni ho impiegato da 25 a 50 c. c. di soluzione; che ho fatto uso di termometri costruiti stupendamente dal Baudin di Parigi e divisi in cinquantesimi di grado e che permettevano di leggere senza difficoltà  $\frac{1}{200}$

(1) Comptes Rendus t. 95, p. 178.

(2) Annales II; p. 77 e C. R. 95, 1030.

(3) Zeits. f. phy. Chemie, t. II, p.



di grado ; per ciascuna soluzione ho sempre fatto almeno due determinazioni del punto di congelamento, e raramente fra l'una e l'altra ho avuto una differenza maggiore di  $0^{\circ},005$ .

Aggiungerò che non ho fatto alcuna correzione per la colonna di mercurio sporgente, nonostante che le mie determinazioni, siano state fatte parte nel cuore dell'inverno, parte nei giorni più caldi della nostra stagione estiva.

### I. FENOLI.

Raoult oltre al fenol ordinario non ha sperimentato che sull'acido picrico e sul salicilato metilico e non ostante che questi due ultimi composti gli abbiano fornito risultati normali e che il fenol gli abbia dato un abbassamento molecolare eguale a 32,4 pure ha compreso i *fenoli* in quel gruppo di sostanze che danno l'abbassamento molecolare metà del normale. Beckmann per esaminare se realmente l'anomalia dipendesse dalla presenza dell'ossidrile ha studiato comparativamente il fenol ed il fenetol, ed ha mostrato che l'ultimo dà risultati normali.—Da parte mia ho esaminato il problema da un punto di vista più largo, da un lato cioè oltre al fenol ho studiato i suoi omologhi cresol, timol, naftol, fenolbenzilato, e del fenol oltre agli eteri etilico ed acetilico ho spinto l'esame ai prodotti di sostituzione nei quali l'ossidrile rimaneva inalterato, quali l'orto- e paranitrofenol e il tribromofenol. Avrei voluto estendere le mie ricerche anche ai fenoli poliatomici, ma l'idrochinone, la pirocatechina, la resorcina, l'orcina, l'idrotimochinone, l'acido pirogallico, la floroglucina si sciolgono così poco nella benzina a freddo da rendere impossibile ogni determinazione del punto di congelamento delle loro soluzioni.

I risultati ottenuti sono stati i seguenti:

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 49	Peso molecolare T = 53
----------------	--------------	------------------------------	-------------------------	------------------------	------------------------

*Fenol: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH = 94*

2, 4465	0°,71	0, 290	27, 26	168, 9	182, 8
3, 7396	1, 04	0, 279	26, 23	175, 6	189, 9
4, 8853	1, 34	0, 274	25, 75	178, 8	193, 4
9, 8152	2, 335	0, 267	19, 91	206, 7	223, 6
15, 8717	3, 405	0, 214	17, 97	228, 9	247, 6

*Fenato etilico: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> = 122*

1, 6882	0°,73	0, 432	52, 70	113, 4	122, 6
3, 5358	1, 47	0, 415	50, 63	118, 0	127, 7
4, 8228	1, 38	0, 286	50, 51	171, 3	185, 3

*Fenato acetilico: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O.OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub> = 136*

2, 1520	0°,85	0°,394	53, 58	124, 3	134, 5
4, 0233	1, 415	0, 352	47, 86	139, 2	150, 5

*Tribromofenol: C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>.OH = 331*

2, 5005	0°,365	0, 144	47, 66	340, 2	368, 0
3, 9945	0, 60	0, 150	49, 65	326, 6	353, 3

*Ortonitrofenol: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).OH = 139*

2, 2252	0°,79	0, 355	49, 70	138, 0	148, 7
4, 0395	1, 47	0, 363	50, 82	134, 9	146, 0

*Paranitrofenol: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).OH = 139*

0, 6283	0°,17	0, 270	37, 8	181, 5	196, 3
---------	-------	--------	-------	--------	--------

N. B. Il paranitrofenol è troppo poco solubile nella benzina ed alla sola determinazione che mi è riuscito fare non può prestarsi molta fiducia anche per l'ortonitrofenol non è possibile operare con soluzioni più concentrate.

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 49	Peso molecolare T = 53
----------------	--------------	------------------------------	-------------------------	------------------------	------------------------

*Paracresol*:  $C_6H_4CH_3 \cdot OH = 108$

1, 1491	0°,525	0, 456	49, 25	107, 4	116, 2
3, 0488	1, 225	0, 405	47, 74	120, 9	130, 8
4, 5162	1, 775	0, 393	42, 44	124, 7	134, 9
7, 8149	2, 545	0, 326	35, 21	150, 3	162, 6
10, 7877	2, 915	0, 270	29, 16	181, 4	196, 3
18, 3828	4°,945	0, 236	25, 49	207, 6	224, 5

*Salicilato metilico*:  $C_6H_4 \begin{matrix} COOCH_3 \\ OH \end{matrix} = 152$

1, 2852	0°,485	0, 377	57, 30	129, 9	140, 5
3, 1938	1, 135	0, 355	53, 96	138, 0	149, 3
14, 0488	4, 485	0, 319	48, 49	153, 6	166, 1
16, 7558	5, 16	0, 308	46, 82	159, 1	172, 1

*Timol*:  $C_6H_5 \cdot C_2H_5 \cdot CH_3 \cdot OH = 150$

1, 2822	0°,43	0, 385	50, 25	146, 2	158, 2
2, 2362	0, 755	0, 337	50, 64	145, 4	157, 3
3, 3795	1, 11	0, 328	49, 26	149, 3	161, 6
6, 0069	1, 89	0, 315	47, 19	155, 5	168, 2
10, 5183	3°,06	0, 291	47, 40	168, 3	182, 1
17, 7079	4°,725	0, 267	40, 05	183, 5	198, 5

*α-Naftol*:  $C_{10}H_7 \cdot OH = 144$

2, 2024	0°,74	0, 336	48, 38	145, 8	157, 7
3, 4594	1°,15	0, 333	47, 95	147, 1	159, 1

*β-Naftol*:  $C_{10}H_7 \cdot OH = 144$

1, 3706	0°,47	0, 343	49, 39	142, 8	154, 5
2, 2701	0, 73	0, 321	46, 22	152, 6	165, 1

Co <sub>2</sub> concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 49	Peso molecolare T = 53
--------------------------------	--------------	------------------------------	-------------------------	------------------------	------------------------

*Fenolbenzilato* :  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH = 184$

1, 6203	0°,40	0, 246	46, 26	199, 1	215, 4
2, 2393	0, 53	0, 286	43, 42	207, 6	24, 52

Siccome quando cominciai le esperienze sui fenoli, non era stato ancora iniziato quel rapido movimento intorno alla legge di Raoult, così credevo allora necessario di esaminare comparativamente il comportamento in soluzione acetica, cosa che non ho più fatto in seguito. Inoltre non curai allora per taluni corpi di estendere le osservazioni con soluzione di concentrazione molto diversa, nè poi sono stato in grado di ripetere le esperienze. In ogni modo faccio seguire le determinazioni fatte in soluzione acetica che servono sempre a confermare la legge generale di Raoult.

*Fenolo.*

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
2, 6260	1°,025	0, 390	36, 66
3, 4086	1, 32	0, 387	36, 38

*Fenato etilico.*

1, 3816	0°,43	0, 311	37, 95
2, 5085	0, 75	0, 298	36, 35
4, 8228	1, 38	0, 286	34, 89

*Fenato acetilico.*

1, 8391	0°,55	0, 299	40, 66
3, 6633	1, 04	0, 283	38, 49
5, 0703	1, 385	0, 273	37, 13

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
----------------	--------------	------------------------------	-------------------------

*Tribromofenol.*

0, 9286	0°,14	0, 150	49, 65
2, 2751	0, 27	0, 118	39, 06
3, 0198	0, 38	0, 125	41, 37

*Ortonitrofenol.*

1, 2515	0°,39	0, 311	48, 54
2, 6447	0, 76	0, 291	40, 74
2, 2890	0, 92	0, 279	39, 06

*Paranitrofenol.*

1, 0728	0°,305	0, 284	39, 76
2, 6375	0, 72	0, 269	37, 66

*Paracresol.*

3, 2479	1°, 15	0, 354	38, 23
5, 9605	1, 98	0, 332	35, 85

*Timol.*

1, 7654	0°,49	0, 277	41, 55
3, 7707	0, 985	0, 271	39, 15

*α-Naftol.*

3, 2126	0°,87	0, 271	39, 02
---------	-------	--------	--------

*β-Naftol.*

2, 1055	0°,60	0, 285	41, 04
---------	-------	--------	--------

*Fenolbencilato.*

1, 3805	0°,82	0, 231	42, 50
---------	-------	--------	--------

## II. Alcoli.

Raoult esaminò quattro alcoli, ed ottenne per abbassamento molecolare nella benzina i seguenti risultati :

	Concentr.	Abb. mol.
Alcool metilico	1,6	25,3
„ etilico	2,3	28,2
„ butilico	3,7	43,2
„ amilico	4,4	39,7

cioè dei numeri che per l'alcool butilico ed amilico si avvicinano più a 49 che a 25 e non giustificano perciò la regola da esso stabilita pei composti ossidrilici.

Beckmann (1) fece dell'alcool etilico uno studio più completo e provò che in soluzione molto diluita fornisce numeri normali e che in soluzione concentrata l'abbassamento molecolare si riduce a molto meno della metà; però non estese le sue esperienze ad altri alcoli tranne che al borneol ed al difenilcarbinol (benzidrol) ed all'idrato ed all'alcoolato di cloralio, nei quali certamente la funzione alcoolica non è molto sviluppata, e pei quali ottenne numeri che possono dirsi normali tranne che in soluzione molto concentrata, e che seguono cioè salvo piccole eccezioni lo stesso andamento che in soluzione acetica.

Il mio studio comprende l'alcool etilico e un suo prodotto di sostituzione clorurato (la cloridrina del glicol); l'alcool isopropilico, l'alcool propilico biclorurato (dicloridrina della glicerina) e l'epicloridrina; l'alcool isobutilico ed il trimetilcarbinol, l'alcool caprilico, l'alcool cetilico e l'alcool benzoico. Avrei desiderato estendere le mie ricerche anche agli alcoli poliatomici, ma il glicol, la glicerina, l'eritrite, la mannite e tutti gli zuccheri sono insolubili nella benzina.

I risultati ottenuti sono i seguenti :

(1) L. c. II, p. 728.

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 49	Peso molecolare T = 53
----------------	--------------	------------------------------	-------------------------	------------------------	------------------------

*Alcool etilico* :  $C_2H_5OH = 46$

0,8258	0°,33	1,014	46,46	48,3	52,2
0,5845	0,545	0,932	38,87	52,5	56,8
0,9867	0,79	0,800	36,80	61,2	66,2
2,0934	1,32	0,630	28,98	77,7	84,1
4,0532	1,90	0,468	21,53	104,7	113,2
4,5562	2,01	0,441	20,29	111,1	120,2
6,6796	2,40	0,359	16,51	136,5	147,6
8,5021	2,68	0,315	13,49	155,5	168,2
12,0359	2,97	0,246	11,28	199,2	215,4
16,4406	3,41	0,207	9,52	236,7	256,0
22,0080	3,825	0,173	7,96	283,2	306,3
23,1042	3,97	0,170	7,86	288,2	311,7

*Cloridrina* :  $CH_2 \cdot Cl \cdot CH_2 \cdot OH = 80,5$

1,3346	0°,80	0,599	48,22	81,8	88,4
1,7769	1,01	0,568	45,72	84,8	93,3
2,9291	1,49	0,507	40,81	96,6	104,5
4,2246	1,91	0,452	36,88	108,4	117,2
5,0962	2,14	0,419	33,73	116,9	126,5
6,6459	2,62	0,394	31,72	124,3	134,5

*Alcool isopropilico* :  $(CH_2)_2 \cdot CH \cdot OH = 60$

0,9720	0°,745	0,766	45,96	63,9	69,2
2,1111	1,23	0,582	34,92	84,2	91,1
4,5767	1,87	0,408	24,48	120,1	129,9
7,9280	2,47	0,311	18,66	157,5	170,4

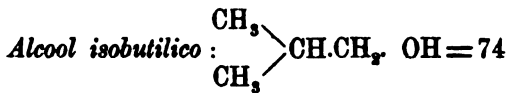
*Dicloridrina* :  $CH_2 \cdot Cl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot OH = 129$

2,1467	0°,82	0,382	49,28	128,2	138,2
4,5513	1,65	0,362	46,70	135,3	146,4
7,7179	2,43	0,314	40,41	156,0	168,8
10,5482	3,04	0,288	37,15	170,2	184,1

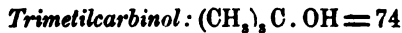
Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 49	Peso molecolare T = 53
----------------	--------------	------------------------------	-------------------------	------------------------	------------------------



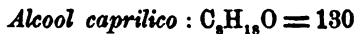
1,9354	1°,07	0,552	51,06	88,7	184,0
3,5467	1,96	0,552	51,06	88,7	184,0
7,5387	3,88	0,514	47,54	95,3	103,1
8,0196	4,11	0,511	47,27	95,9	103,7



1,2818	0°,73	0,569	42,11	86,1	93,2
2,7442	1,26	0,459	33,97	106,7	115,4
3,0960	1,36	0,439	32,49	111,6	120,7
6,2128	2,07	0,333	24,64	148,3	159,1
8,4478	2,48	0,293	21,68	167,2	180,9
10,1481	2,75	0,271	20,05	180,8	195,5



0,3916	0°,255	0,651	48,17	75,2	81,4
1,2404	0,67	0,540	39,96	90,7	98,1
1,8318	0,91	0,496	36,70	98,8	106,8
5,1555	1,80	0,349	25,83	140,4	151,9
6,1770	2,015	0,326	24,12	150,3	162,6
9,8728	2,70	0,273	20,20	179,5	194,1



1,5218	0°,54	0,354	46,02	138,3	149,7
3,4993	1,06	0,303	39,39	161,7	174,9
4,1711	1,205	0,288	37,44	170,2	184,1
5,8258	1,54	0,264	34,32	185,6	200,7
9,8338	2,01	0,204	26,52	240,1	259,8
15,2582	3,97	0,157	20,41	312,1	337,5



Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 49	Peso molecolare T = 53
----------------	--------------	------------------------------	-------------------------	------------------------	------------------------

*Alcool cetilico* :  $C_{16}H_{34}O = 242$

1,3071	0°,28	0,214	51,79	228,9	247,6
2,3804	0,43	0,180	43,56	272,2	294,4
4,0505	0,46	0,113	27,35	433,6	469,0

N. B. Per quest'alcool fu impossibile operare con soluzioni più concentrate, per la sua piccola solubilità nella benzina, ed è anzi probabile che l'ultima soluzione fosse già troppo concentrata.

*Alcool benzoico* :  $C_6H_5.CH_2.OH = 108$

0,9150	0°,38	0,415	44,82	118,1	127,7
1,4106	0,54	0,382	41,26	128,2	138,7
4,9670	1,60	0,332	34,78	147,5	156,6
7,5135	2,08	0,277	29,89	176,9	191,3
12,7353	2,70	0,212	22,82	231,1	250,0
20,6957	3,75	0,181	19,55	270,7	292,8

Prima di lasciare questo paragrafo debbo far cenno di un fatto importante, se verrà confermato. In talune ricerche che ho in corso insieme al Dr. V. Oliveri, abbiamo trovato che trattando l'epicloridrina anche con piccole quantità di acido fluoridrico concentrato si forma in seguito ad un notevolissimo riscaldamento un composto vischioso denso che ha la composizione dell'epicloridrina, e che però deve considerarsi come un polimero di essa. Essendo tale composto solubile in benzina ne ho determinato l'abbassamento molecolare ed ho ottenuto i seguenti risultati:

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbas.	Abbas. molecolare per $C_3H_5ClO$
2,1362	0°,17	0,079	7,31
6,1582	0,42	0,068	6,29
10,6320	1,415	0,133	12,3025

Quantunque questi dati non possono considerarsi come definitivi pure è notevole il fatto che aumentando la concentrazione, in

questo caso si ha un abbassamento molecolare maggiore che porta ad ammettere per il polimero della epicloridrina la formola  $(C_2H_3ClO)_n$ , mentre in soluzione più diluita si dovrebbe ammettere una formola quasi doppia.

### III. Acidi.

Relativamente agli acidi il Raoult studiò il formico, l'acetico, il valerico ed il benzoico; Hentschel confermò i risultati di Raoult per gli acidi formico ed acetico, ed il Beckmann ripetendo le esperienze cogli acidi acetico e benzoico in limiti di concentrazione molto più estesi, ottenne risultati che confermano che questi corpi producono in soluzione nella benzina un abbassamento molecolare che veramente può dirsi circa metà del normale, dapoicchè le variazioni che subiscono questi acidi col variare della concentrazione sono a presso a poco negli stessi limiti delle variazioni che subisce la maggior parte dei corpi indifferenti.

Da parte mia conformemente a quanto avevo praticato pei fenoli e per gli alcoli non solo ho sottoposto ad attento studio numerosi acidi, ma ho esteso lo esame a parecchi prodotti di sostituzione. I dati che seguono comprendono l'acido acetico, il monocloro, il monobromo ed il tribromacetico; l'acido propionico; il triclorobutirrico; il monoclorocrotonico, gli acidi caproico, caprinico, laurico; gli acidi metacloro e metanitrobenzoico, l'antranilico, il salicilico; il cinnamico, il fenilacetico; il fenilcinnamico ed il carvacrotinico. Ho pure fatto oggetto del mio studio l'acido deidroacetico, e talune anidridi, quali la cumarina, l'anidride ftalica e l'anidride acetica, essendo stata quella benzoica già esaminata dal Beckmann. Avrei voluto estendere ancora queste ricerche, ma fra gli acidi che avevo sottomano, il glicolico, l'ippurico, il clorolattico, lo stearico, il cerotico, il terebico, il malonico, il pirotartrico, il piromucico, l'anisico e l'etilparaossibenzoico, l'ossi ed il paraossibenzoico o sono insolubili nella benzina o si sciolgono così poco da rendere impossibile ogni determinazione.

Ecco i risultati ottenuti:

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 49	Peso molecolare T = 53
----------------	--------------	------------------------------	-------------------------	------------------------	------------------------

*Acido monocloroacetico: CH<sub>2</sub>Cl.COOH = 94, 5*

2,5048	0°, 675	0,269	25,42	181,9	197,0
--------	---------	-------	-------	-------	-------

N. B. Non è molto solubile, e non si potè operare in soluzione più concentrata.

*Acido monobromacetico: CH<sub>2</sub>Br.COOH = 139*

0,9768	0°, 195	0,199	29,65	246,2	266,3
2,3399	0, 44	0,188	27,01	260,6	281,9
4,2397	0, 785	0,185	27,56	264,8	286,4
9,6356	1, 69	0,176	26,22	278,4	301,1

*Acido tribromacetico: CBr<sub>3</sub>.COOH = 297*

3,0375	0°, 33	0,108	32,08	453,7	490,7
5,5605	0, 585	0,105	31,18	466,6	504,7

N. B. — Non può operarsi in soluzione più concentrata.

*Acido propionico: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> = 74*

1,8621	0°, 51	0,374	27,68	131,0	141,7
3,1036	1, 105	0,355	26,27	138,0	149,3
7,1397	2, 405	0,336	24,86	145,6	157,7
8,0161	2, 705	0,337	24,94	145,4	157,2
14,8328	4, 765	0,321	23,75	152,6	165,1
17,6796	5, 59	0,350	25,90	140,0	151,4

*Acido triclorobutirrico: C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>2</sub> = 191, 5*

9,9776	1°, 47	0,147	28,15	333,3	360,5
--------	--------	-------	-------	-------	-------

*Acido monoclorocrotonico: C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>ClO<sub>2</sub> = 120, 5*

1,1771	0°, 27	0,299	27,59	163,9	177,2
3,2813	0, 71	0,216	26,03	226,8	245,3

N. B. Non è possibile operare con soluzione più concentrata.

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 49	Peso molecolare T = 68
----------------	--------------	------------------------------	-------------------------	------------------------	------------------------

*Acido caproico*:  $C_6H_{12}O_2 = 116$

1,0492	0,265	0,252	29,23	194,4	210,3
1,6885	0,405	0,239	27,72	205,0	221,7
4,5229	1,05	0,232	26,91	211,2	228,4
11,5244	2,565	0,222	25,75	220,7	238,7
13,4222	2,98	0,222	25,77	220,7	238,7
16,2927	3,60	0,221	25,64	221,2	239,7

*Acido caprilico*:  $C_8H_{16}O_2 = 144$

1,9868	0,395	0,198	28,51	247,4	267,6
3,0286	0,59	0,194	27,94	252,5	273,2
7,9175	1,49	0,188	26,85	260,6	281,9
11,3895	2,19	0,192	27,65	255,2	276,0

*Acido laurico*:  $C_{12}H_{24}O_2 = 200$

0,7154	0,11	0,153	29,29	320,2	346,4
1,5059	0,21	0,139	27,24	352,5	381,2
2,4299	0,325	0,138	26,21	355,0	384,0
4,2861	0,565	0,132	25,87	371,2	401,5
16,3021	2,125	0,130	25,48	376,9	407,7

*Acido clorosalicilico*:  $C_6H_4Cl.COOH = 156,5$

0,5767	0,11	0,190	29,74	257,8	278,9
--------	------	-------	-------	-------	-------

*Acido salicilico*:  $C_6H_4.OH.COOH = 108$

0,3830	0,09	0,235	32,43	208,5	225,5
--------	------	-------	-------	-------	-------

*Acido metanitrobenzoico*:  $C_6H_4.NO_2.COOH = 167$

0,5447	0,095	0,174	29,06	281,6	304,6
--------	-------	-------	-------	-------	-------

*Acido antranilico*:  $C_6H_4.NH_2.COOH = 137$

0,5138	0,12	0,233	31,62	210,3	227,4
--------	------	-------	-------	-------	-------

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 49	Peso molecolare T = 53
----------------	--------------	------------------------------	-------------------------	------------------------	------------------------

*Acido cinnamico*:  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH = 147$

1,4462	0°, 275	0,190	28,12	257,8	278,9
--------	---------	-------	-------	-------	-------

N. B. Gli acidi clorosalicico, salicilico, metanitrobenzoico, antranilico, cinnamico sono pochissimo solubili nella benzina a freddo, e però non mi fu possibile sperimentare con soluzioni più concentrate.

*Acido fenilacetico*:  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH = 136$

0,6171	0°, 135	0,218	29,65	224,8	243,1
1,4789	0, 29	0,196	26,66	250,0	270,4
2,8916	0, 51	0,176	23,94	278,4	301,1
6,4657	1, 21	0,187	25,43	262,0	283,4

*Acido carvacrotinico*:  $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} C_2H_7 \\ CH_2 \\ OH \\ COOH \end{array} \right. = 190$

1,5382	0°, 24	0,159	31,16	308,1	333,3
--------	--------	-------	-------	-------	-------

*Acido fenilcinnamico*:  $C_6H_5 \cdot C_2H(C_6H_5)COOH = 224$

0,9528	0°, 135	0,141	31,58	347,5	375,8
--------	---------	-------	-------	-------	-------

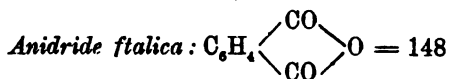
*Acido deidroacetico*:  $C_6H_5O_4 = 168$

1,5393	0°, 485	0,315	53,92	155,5	168,2
4,7279	1, 40	0,296	49,73	165,5	179,0

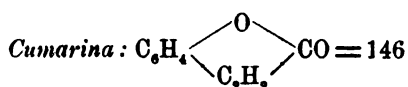
*Anidride acetica*:  $\left. \begin{array}{l} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{array} \right\} O = 102$

1,5240	0°, 755	0,496	50,59	93,8	106,8
2,4085	1, 285	0,533	54,47	91,9	99,4
5,2912	2, 345	0,443	45,19	110,6	119,6
7,2643	3, 095	0,426	43,45	115,0	124,4
18,5008	5, 205	0,385	39,27	127,2	137,6

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 49	Peso molecolare T = 58
----------------	--------------	------------------------------	-------------------------	---------------------------	---------------------------



1,4559	0,49	0,338	50,06	144,9	156,8
2,6508	0,955	0,360	53,28	136,1	147,2
3,4256	1,06	0,309	45,73	158,5	171,5



1,8060	0,665	0,368	53,73	133,2	144,0
7,1818	2,155	0,300	43,80	163,3	176,6
9,6283	2,73	0,281	41,03	174,3	188,6

#### IV. Alcaloidi.

In soluzione nella benzina sono state esaminate pochissime basi, cioè l'anilina, la narcotina, la codeina e la tebaina, per le quali il Raoult, operando al solito per una sola concentrazione, ottenne risultati normali. Nessun altro alcaloide è stato esaminato in seguito, nè si ha dato alcuno intorno all'andamento del coefficiente di abbassamento per gli alcali organici. Essendo evidente che per la determinazione del peso molecolare degli alcaloidi col metodo di Raoult, il solvente che meglio si doveva prestare era appunto la benzina ho creduto non inutile di studiare un poco meglio questo argomento. Le mie ricerche comprendono la trietilammina, l'anilina e la metanitranilina, l'orto e la paratoluidina, la tribenzilammina, la fenilidrazina, la piridina, la chinolina, la piperidina e la coniina. I risultati sono i seguenti:

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 49	Peso molecolare T = 53
----------------	--------------	------------------------------	-------------------------	------------------------	------------------------

*Trietilammina* :  $(C_2H_5)_3N = 101$

0,7701	0°,885	0,499	50,40	98,2	106,1
1,3282	0,645	0,485	49,98	101,0	109,3
4,5872	2,235	0,487	49,19	100,6	108,8
8,9708	4,17	0,464	46,86	105,5	114,2

*Anilina* :  $C_6H_5.NH_2 = 93$

0,8818	0°,44	0,499	46,41	98,2	106,1
2,0759	0,97	0,467	43,43	104,9	113,4
3,2759	1,51	0,461	42,87	106,2	114,9
3,6919	1,63	0,441	41,08	111,1	120,2
5,9578	2,585	0,436	40,36	112,3	121,5
6,5181	2,73	0,426	39,68	115,0	124,4
10,6577	4,12	0,386	35,96	126,9	137,3
11,2916	4,395	0,388	36,08	126,2	136,5
19,5046	6,795	0,348	32,36	140,7	152,3

*Metanitranilina* :  $C_6H_4.NO_2.NH_2 = 138$

0,5744	0°,235	0,409	56,44	119,9	129,5
--------	--------	-------	-------	-------	-------

N.B. Non può operarsi in soluzione più concentrata per la poca solubilità in benzina.

*Paratoluidina* :  $C_6H_4.CH_3.NH_2 = 107$

2,2857	1°,105	0,483	51,68	101,5	109,8
6,6271	2,96	0,446	47,72	109,8	118,8
4,7113	2,165	0,459	49,11	106,7	115,4
16,5137	6,325	0,383	40,98	127,9	138,3

*Ortotoluidina* :  $C_6H_4.CH_3.NH_2 = 107$

1,4639	0°,72	0,491	52,54	99,9	107,9
5,8895	2,425	0,458	49,01	106,9	115,7
9,9895	4,26	0,428	45,80	114,4	123,8

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 49	Peso molecolare T = 53
----------------	--------------	------------------------------	-------------------------	------------------------	------------------------

*Tribenzilamina* :  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3$ , N = 287

1, 2990	0°,245	0, 187	53, 67	262, 0	283, 4
3, 3144	0, 615	0, 186	53, 58	263, 3	285, 0
6, 2611	1, 165	0, 186	53, 58	263, 3	285, 0
7, 9695	1, 48	0, 186	53, 58	263, 3	285, 0
14, 0049	2, 525	0, 180	51, 66	272, 2	294, 4

*Fenilidrazina* :  $C_6H_5 \cdot NH = NH_2$ , = 108

1, 3575	0°,635	0, 468	50, 54	104, 6	113, 1
2, 2911	1, 015	0, 450	48, 64	108, 8	117, 7
5, 0061	1, 745	0,348	37, 58	140,8	152,3
5, 3152	2, 04	0, 383	41, 36	127, 9	138, 3
8, 2268	2, 84	0, 345	37, 26	142, 0	153, 6
16, 1631	4, 405	0, 272	29, 38	180, 1	194, 8

*Piridina* :  $C_5H_5N$  = 79

0, 9399	0°,545	0, 584	46, 14	83, 9	90, 8
2, 4954	1, 43	0, 573	45, 27	85, 5	92, 5
3, 2434	1, 84	0, 567	44, 80	86, 4	93, 4
5, 9273	3, 255	0, 549	43, 37	89, 7	96, 9
12, 8471	6, 32	0, 514	40, 61	95, 3	103, 1

*Chinolina* :  $C_8H_7N$  = 141

2, 1725	0°,900	0, 414	53, 41	118, 3	128, 0
3, 7712	1, 495	0, 396	51, 08	123, 6	133, 8
7, 5148	2, 85	0, 379	48, 89	129, 2	139, 8
11, 6790	4°,255	0, 361	46, 76	135, 7	146, 8



Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 49	Peso molecolare T = 53
----------------	--------------	------------------------------	-------------------------	------------------------	------------------------

*Piperidina* :  $C_8H_{11}N = 85$

0,9664	0°, 445	0,460	39,10	106,5	115,2
1,7201	0,89	0,517	43,94	94,7	102,5
2,5129	1,345	0,535	45,47	91,5	98,9
3,2909	1,785	0,542	46,07	90,4	97,7
—	—	—	—	—	—
0,4725	0,24	0,508	43,18	96,4	104,5
0,9490	0,51	0,537	45,68	91,2	98,6
2,9043	1,415	0,480	40,80	102,8	110,4
5,6011	3,12	0,557	47,34	87,9	95,1
14,5821	7,62	0,522	44,40	93,8	101,5

*Coniina* :  $C_8H_{11}N = 127$

1,1851	0°, 465	0,392	49,78	125,0	135,2
2,3711	0,935	0,394	50,04	124,3	134,5
3,2302	1,27	0,396	50,29	128,6	133,8
6,2350	2,40	0,385	48,89	127,2	137,4
13,8415	5,155	0,372	47,24	131,7	142,4

Salvo a discutere in seguito i risultati ottenuti, m'importa fin da ora rilevare che mentre per la maggior parte delle sostanze esaminate il coefficiente di abbassamento va diminuendo regolarmente coll'aumentare della concentrazione, nel caso della piperidina e della coniina si osserva un andamento affatto irregolare. Non debbo nascondere che nelle purtroppo numerose esperienze che ho fatto non mi sia capitato qualche volta di ottenere risultati non regolari, ma ho potuto sempre assicurarmi ripetendo le esperienze, che essi provenivano ora da una ora dall'altra fra le tante cause di errore inevitabili in qualunque lavoro, ma nel caso della piperidina e della coniina non si tratta di una sola esperienza sconcordante, ma vi è certamente qualche cosa di più; per la piperidina ho fatto due serie distinte di esperienze e ambedue mi

hanno dato risultati irregolari; nè posso dubitare della purezza dei miei prodotti, i quali anzi furono tutti da me purificati con ogni cura. Spero di potere chiarire con altre esperienze questi risultati.

V. *Sostanze varie.*

Fra le sostanze che comprendo sotto questo titolo sono incluse: l'anelol, che ho voluto esaminare in considerazione al suo comportamento nell'atto della congelazione (1), il carbazol, la piperina; il tiofene e furfurol che presentavano uno speciale interesse per l'analogia di costituzione e per le relazioni col pirrolo; taluni composti organometallici, intorno ai quali non era stata finora fatta alcuna determinazione e finalmente taluni derivati dell'acido lapacico, fra i quali una ossima che aveva speciale interesse dopo gli studj del Beckmann.

Ecco i risultati ottenuti:

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 49	Peso molecolare T = 53
----------------	--------------	------------------------------	-------------------------	------------------------	------------------------

*Anetol*:  $C_6H_4 \cdot C_3H_5 \cdot OCH_3 = 148$

1,3782	0°,495	0,359	53,13	136,7	147,6
4,5456	1,595	0,350	51,80	140,0	151,4
10,0535	3,35	0,333	49,28	147,1	159,1
21,5133	6,79	0,315	46,62	155,5	168,2

*Carbazol*:  $C_{12}H_9N = 143$

0,6806	0°,22	0,323	53,94	151,7	164,1
--------	-------	-------	-------	-------	-------

N. B. È pochissimo solubile nella benzina.

*Piperina*:  $C_{17}H_{19}NO_3 = 285$

2,0187	0°,365	0,180	51,30	272,2	294,4
--------	--------	-------	-------	-------	-------

(1) Paternò e Nasini, Gazz. chim. XIX, p. 208.

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 49	Peso molecolare T = 53
----------------	--------------	------------------------------	-------------------------	------------------------	------------------------

*Tiofene* :  $C_4 H_4 S = 84$

0,8473	0°,340	0,401	33,68	122,2	132,1
2,1028	0,82	0,389	32,68	125,9	136,1
2,8442	1,085	0,381	32,00	128,6	139,1
3,6268	1,385	0,381	32,00	128,6	139,1
8,4853	3,13	0,368	30,91	133,2	144,0
10,2204	3,755	0,367	30,82	133,6	144,5

Questi risultati che tanto si allontanano da quelli normali hanno attirato la mia attenzione, e nonostante che il tiofene adoperato fosse a punto di ebollizione costante e presentasse tutte le garanzie di purezza, purtuttavia, siccome i risultati ottenuti avrebbero potuto spiegarsi supponendo che il tiofene, pur producendo l'abbassamento normale fosse stato mischiato a benzina, lo ho sottoposto all'analisi ed ho avuto i seguenti risultati :

I. gr. 0, 1979 di sostanza fornirono gr. 0, 5483 di  $Ba SO_4$ ;

II. gr. 0, 1985 di sostanza fornirono gr. 0, 5474 di  $Ba SO_4$ ;

	trovato	calcolato per $C_4H_4S$
I.	II.	
Solfo 38,17	37,88	38,09

Il tiofene adunque da me adoperato era puro. Ne ho voluto anche determinare l'abbassamento molecolare nell'acido acetico per vedere se il comportamento anormale si estendesse a questo solvente. Però i risultati ottenuti furono normali :

Concentrazione	Abb. term.	Coeff. abb.	Abb. mol.
1,7174	0°,82	0,477	40,07
4,5823	2,00	0,436	36,62

*Furfurol* :  $C_4H_4O \cdot CHO = 96$

Realmente nelle determinazioni che seguono ho adoperato il così detto *fucusol* estratto da Stenhouse da talune alghe e considerato come isomero del furfurol, e che debbo alla cortesia dei miei as-

sistenti Dr.<sup>1</sup> Oliveri e Peratoner, i quali hanno provato la perfetta identità del fucsol col furfurol.

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 49	Peso molecolare T = 53
1, 1822	0°, 64	0, 541	46, 53	90, 5	97, 9
2, 4742	1, 25	0, 505	43, 43	97, 0	104, 9
3, 4897	1, 82	0, 521	44, 71	94, 0	101, 7

*Mercurio-cimene* :  $(C_8H_8 \cdot C_8H_7 \cdot CH_3)_2 Hg = 470$

1, 1810	0°, 155	0, 131	61, 05	374, 0	404, 6
2, 7962	0, 335	0, 119	55, 45	411, 7	445, 4
5, 5887	0, 655	0, 117	54, 52	418, 8	452, 9

*Mercurio-fenile* :  $(C_6H_5)_2 Hg = 354$

4, 1097	0°, 60	0, 146	51, 68	335, 6	363, 0
---------	--------	--------	--------	--------	--------

*Acido lapacico* :  $C_{11}H_{14}O_3 = 242$

1, 3856	0°, 300	0, 216	52, 27	226, 8	245, 3
1, 8812	0, 400	0, 212	51, 30	231, 1	250, 0

*Acido biacetilidrolapacico* :  $C_{15}H_{12} (C_2H_3O)_2 O_3 = 326$

1, 5091	0°, 25	0, 165	53, 79	296, 9	321, 2
4, 1803	0, 66	0, 157	51, 16	312, 1	337, 6

*Acido triacetilidrolapacico* :  $C_{15}H_{13} (C_2H_3O)_3 O_3 = 370$

1, 4756	0°, 21	0, 142	52, 54	345, 1	373, 2
2, 8895	0, 385	0, 133	49, 21	368, 4	398, 5

*Lapacone* :  $C_{11}H_{14}O_3 = 242$

0, 7780	0, 175	0, 226	54, 69	216, 8	234, 5
2, 1918	0, 44	0, 200	48, 40	245, 0	265, 0
3, 1627	0, 265	0, 197	47, 67	248, 9	269, 0

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 49	Peso molecolare T = 53
----------------	--------------	------------------------------	-------------------------	------------------------	------------------------

*Derivato biacetilico dell'idrolapacone: C<sub>16</sub> H<sub>14</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub> O<sub>2</sub> = 328*

1, 2134	0°, 215	0, 177	58, 06	276, 8	299, 4
1, 5209	0, 255	0, 167	54, 78	293, 4	317, 3

*Ossima del lapacone: C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>(NOH) = 257*

0, 9961	0°, 215	0, 201	51, 66	243, 7	263, 7
3, 5103	0, 675	0, 192	49, 34	255, 2	276, 0

*Idrazone del lapacone: C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>H) = 332*

1, 293	0, 22	0, 170	56, 44	288, 2	311, 7
--------	-------	--------	--------	--------	--------

In quanto ai derivati dell'acido lapacico debbo notare che dell'acido lapacico e del lapacone erano già state pubblicate talune determinazioni da me e Nasini sino dal 1886 (1) e che recentemente anche Groene e Hoocker (2) hanno esaminato il lapacone.

Aggiungerò che sarebbe stato mio desiderio operare anche in soluzioni più concentrate, ma che la solubilità di questi derivati non me lo ha permesso. Lo studio di parecchi di questi derivati è stato da me pubblicato assieme al signor G. Minunni (3).

#### *Riepilogo e considerazioni*

Prima ancora di tentare di abbracciare con unico sguardo i risultati ottenuti, non credo del tutto inutile il confronto dei dati sperimentali miei con quelli degli altri. Un tale confronto non può farsi coi risultati del Raoult, per la ragione che ho sopraesposto, perchè cioè nelle esperienze di Raoult non è segnata la concentrazione precisa delle soluzioni impiegate; inoltre questo esame compa-

(1) Gazz. chim. t. XVI.

(2) Berichte XXII, p. 1724.

(3) Gazz. chim. XIX, fasc. XI, p. 60i.

rativo non può farsi che per pochi composti, dapoicchè assicurato-  
mi che i risultati miei si accordavano con quelli ottenuti dagli  
altri, ho creduto opera superflua ripetere delle determinazioni già  
fatte, tranne che in casi che considerava come fondamentali. Co-  
mincerò dall'osservare che Beckmann e Hentschel che hanno esami-  
nato l'abbassamento prodotto dall'acido acetico nella benzina hanno  
rispettivamente ottenuto i risultati seguenti :

*Hentschel.*

Sostanza	Abbassamento	Coefficiente	Abb. mol.	Peso mol. T=49
0,3000	0,125	0,416	24,96	118
1,3160	0,51	0,387	23,22	127
7,3669	2,72	0,369	22,14	133
28,4349	8°,22	0,288	17,28	170

*Beckmann.*

0,465	0,208	0,447	26,82	110
1,195	0,51	0,426	25,56	115
2,321	0,97	0,417	25,02	117
4,470	1,79	0,400	24,00	122
8,159	3,105	0,380	22,80	129
15,18	5,29	0,348	20,88	141
22,80	7,30	0,320	19,20	153

che non ostante le diffeze non trascurabili conducano allo stesso  
risultato e manifestano un andamento perfettamente analogo del  
fenomeno, come si scorge meglio dal diagramma (Tav. I.) Del resto  
la differenza, viste le grandi difficoltà che bisogna superare per  
avere dell'acido acetico affatto esente di acqua, può attribuirsi  
alla presenza di tracce di acqua che il Beckmann sospetta nel suo  
acido e che in quello adoperato dal Hentschel dovevano essere  
maggiori.

In quanto ai miei risultati faccio seguire i dati comparativi ot-  
tenuti da me e dal Beckmann per il fenol e per l'alcool etilico

				<i>Fenol.</i>				
				Beckmann		Paternò		
Concent.	Abbass.	Abbass. mol.	P.m.	Concent.	Abbass.	Abbass. mol.	P.m.	
0, 337	0, 115	32, 054	144	2, 4465	0°,71	27, 26	169	
1, 12	0, 385	30, 174	153	3, 7396	1°,04	26, 23	176	
2, 481	0, 755	28, 576	161	4, 8853	1, 34	25, 75	179	
3, 970	1, 155	27, 260	168	9, 8152	2, 335	19, 908	207	
7, 980	2, 080	24, 440	188	15, 8717	3, 465	17, 976	229	
17, 29	3, 795	20, 586	223					
26, 77	5, 205		252					

				<i>Alcool.</i>				
				Beckmann		Paternò		
0, 164	0, 175	49, 04	45, 9	0, 3253	0, 33	46, 46	48	
0, 494	0, 480	44, 66	50, 4	0, 9867	0, 790	36, 80	61	
1, 088	0, 875	36, 98	60, 9	2, 0934	1, 32	28, 98	78	
2, 290	1, 360	27, 28	82, 5	4, 5562	2, 01	20, 29	111	
3, 483	1, 705	22, 49	100	8, 5021	2, 68	13, 49	155	
5, 811	2, 220	17, 57	128	12, 0359	2, 79	11, 28	199	
8, 843	2, 725	14, 17	159	16, 4406	3, 41	9, 52	237	
14, 63	3, 445	10, 81	208	23, 1042	3, 97	7, 86	288	
22, 58	4, 180	8, 51	265					
32, 45	5, 000	8, 72	318					

La corrispondenza di questi risultati si manifesta più chiaramente dai diagrammi (Tav. I) dai quali si scorge che nel caso dell'alcool per soluzioni di concentrazione maggiore del 6 % la differenza non è più trascurabile, sebbene non possa dirsi neanche rilevante, ma è sempre compresa in limiti così ristretti da potersi spiegare con talune cause di errore che difficilmente riesce di evitare. Fra queste, due particolarmente hanno attirato la mia attenzione; la prima sarebbe relativa al diverso grado di purezza dell'alcool, dappoichè ammesso che il mio contenesse delle tracce di acqua, ed essendomi assicurato con esperienze dirette che tracce di acqua non producono sensibile mutazione nel punto di congelamento della benzina e possono solo influire a diminuire la concentrazione, è naturale che la presenza di tracce di acqua non dovrebbe dare errori apprezzabili che al di là di un certo limite. Però sembrami probabile che alla differenza fra i miei risultati

e quelli di Beckmann debba influire la temperatura diversa dell'ambiente, in cui abbiamo operato. Raoult (1) ha infatti mostrato, che la temperatura dell'ambiente ha una influenza che in età non può trascurarsi e che evidentemente è tanto più sensibile quanto maggiore è la differenza di temperatura che deve misurarsi, è perciò quanto maggiore è la concentrazione. Checchè ne sia però la corrispondenza fra i dati miei e quelli del Beckmann è più che sufficiente per lo scopo ed è garanzia del modo con cui abbiamo operato.

Ma veniamo alle conseguenze che possono trarsi dalle esperienze contenute in questa Memoria, restringendoci pel momento a ciò che è relativo all'uso della benzina per la pratica determinazione dei pesi molecolari fondata sulla legge del Raoult. La affermazione di V. Meyer che la benzina non era conveniente per simili ricerche, poicchè esercitava un'azione disturbatrice, fu in vero prematura e già le esperienze del Beckmann hanno dimostrato che della benzina si poteva trarre notevole vantaggio in questo genere di studj.

In ogni modo dai fatti esposti risulta :

1°. Che si hanno ora dati sufficienti per ammettere con fondamento che la benzina può essere impiegata senza alcun timore nel caso degli idrocarburi, delle aldeidi, degli eteri, delle anidridi ed in generale di tutti quei composti carbonici che non sono nè fenoli, nè acidi, nè alcoli, nè ossime. Essa dà pure risultati normali coi composti organometallici ed è poi da preferirsi ad ogni altro solvente per gli alcaloidi; nel caso di alcaloidi liquidi, come la chinolina, la coniina, la piperidina ecc. la benzina dà risultati così precisi da far preferire senza dubbio il suo uso a quello dell'acido acetico, che può produrre secondo i casi sali di diversa basicità o di maggiore o minore stabilità che potrebbero indurre delle complicazioni non trascurabili.

2°. Che esistono talune sostanze che senza essere nè alcoli, nè acidi, nè fenoli in soluzione nella benzina danno risultati anormali, degni della maggiore attenzione. Il tipo di queste sostanze ci è rappresentato dal pirrolo e dal tiofene, i quali forniscono degli abbassamenti molecolari intorno a 30 e presentano la caratteristica, che

(1) *Annales*, t. II, p. 96.



già ha attirato la mia attenzione (1), di subire delle variazioni relativamente piccolissime col variare della concentrazione. Basta gettar l'occhio sul diagramma (Tav. II, A) per scorgere la verità.

Questa grande analogia, nel comportamento rispetto alla legge di Raoult, avuto riguardo alla costituzione chimica delle due sostanze, è degna della più grande attenzione e può essere sorgente della scoperta di nuovi fatti. L'analogia si estende ancora al comportamento rispetto all'acido acetico, nel quale tanto il pirrolo, quanto il tiofene danno risultati normali.

3°. Che anche il furfurolo, e la piridina e l'anilina danno dei numeri che si allontanano dalla media fornita dalle altre sostanze che hanno comportamento normale.

4°. Che le sostanze che hanno un comportamento anormale, cioè alcoli, fenoli, acidi ed ossime studiate attentamente mostrano del tutto infondata la regola del Raoult, che vi siano per ciascun solvente due abbassamenti molecolari diversi l'uno a presso a poco doppio dell'altro; vi sono invece dei corpi che si comportano in modo anormale, allontanandosi cioè nel loro comportamento dalla legge fondamentale, e per la maggior parte di questi corpi il coefficiente di abbassamento decresce in modo rapidissimo con l'aumentare della concentrazione. Esaminando singolarmente il comportamento dei diversi gruppi, si scorge:

5°. Che i risultati ottenuti coi fenoli (2), se da un lato mostrano che la presenza dell'ossidrile fenico influisce nel comportamento anormale del fenol, perchè trasformando l'ossidrile in ossietile ed ossiacetile si hanno composti che hanno un comportamento normale, dall'altro non provano la reciproca, sia perchè i prodotti di sostituzione (tribromofenol, nitrofenol, acido picrico) si comportano normalmente, sia perchè normalmente può dirsi che si comportino gli omologhi del fenol (cresol, timol, naftoli, fenolbenzilato), sebbene il cresol, dia numeri normali soltanto in soluzioni diluite, mentre in soluzioni concentrate subisce una notevole diminuzione nel valore dell'abbassamento molecolare. La rappresentazione grafica (Tav. II, B) fa meglio scorgere l'andamento del fenomeno comparativamente fra il fenol, il cresol, il timol ed il salicilato metilico.

(1) Berichte, XXII, p. 1433-n° 9.

(2) Berichte XX1, 3178.

In generale però possiamo dedurre che anche per i fenoli la benzina può usarsi senza timore di cadere in errori.

6°. In quanto agli alcoli dalle esperienze riferite risulta anche chiarissimo che la regola di Raoult, che cioè essi forniscano un abbassamento molecolare metà del normale, non è per nulla sussistente. Essi danno in soluzione diluita dei valori molto vicini al normale, ma che crescono rapidamente tanto che si riducono a circa la metà per una concentrazione di circa il 3 0|0 per l'etilico, del 4 0|0 per l'isopropilico, dal 6 0|0 per l'isobutilico, del 9 per il caprilico, dell'11 0|0 per il benzoico, cioè per concentrazioni tali che producono un abbassamento di circa 2 gradi nel punto di congelazione della benzina; ma questa rapida riduzione dell'abbassamento molecolare, che corrisponde ad un aumento del peso della molecola, non si ferma a questo punto e per concentrazioni maggiori continua a discendere sino a ridursi p. es. per l'alcool etilico ad  $\frac{1}{6}$  all'incirca per una concentrazione del 23 0|0 circa. E non solamente negli alcoli questa irregolarità si manifesta anche nei termini superiori della serie, mentre nei fenoli sparisce per condurre ai numeri normali, ma è anche notevole il fatto che mentre i derivati di sostituzione dei fenoli danno risultati normali, i derivati di sostituzione degli alcoli, quali la cloridrina e la dicloridrina, si comportano in modo affatto analogo agli alcoli con la differenza che la diminuzione è meno rapida, cosicchè in questo caso può dirsi che l'anormale comportamento è veramente collegato alla funzione chimica. Anche l'alcoolato di cloralio che contiene l'ossidrile si comporta similmente.

L'andamento del fenomeno si scorge meglio con la rappresentazione grafica (Tav. III, B).

7°. Per ciò che concerne gli acidi abbiamo che le cose procedono in modo diverso e dai fenoli e dagli alcoli. A cominciare dall'acido acetico ed a venire al laurinic per la serie grassa e dal benzoico al fenilcinnamico per quella aromatica, anche in soluzioni molto diluite si ottengono per tutti gli acidi risultati che veramente si avvicinano alla metà dei valori normali, e ciò avviene tanto per gli acidi solubilissimi, anzi miscibili con la benzina, quanto con quelli appena solubili, e si mantiene per i prodotti di sostituzione, come provano i risultati ottenuti cogli acidi

clorurati e bromurati, non che coi nitro e gli amido e gli ossi acidi.

Un solo acido fa eccezione fra tutti quelli che ho studiato ed è il deidracetico, tanto che sarei stato inclinato ad ammettere per quest'acido una formola diversa, se il peso molecolare già determinato da me e Nasini in soluzione acetica (1) non avesse condotto a risultati normali. Però considerando che le anidridi danno valori normali, può nascere il sospetto che l'acido deidracetico sia allo stato libero un'anidride, che al momento della salificazione subisca qualche trasformazione o pure abbia una costituzione corrispondente alla formola recentemente proposta da F. Feist (2) cioè non contenga carbossile. Spero poter studiare meglio l'argomento, e noterò per ora soltanto che inoltre negli acidi si ha in generale una grande costanza nell'abbassamento molecolare col variare della concentrazione, come si scorge meglio dai diagrammi (Tav. II, B).

8°. Finalmente è da notare che l'ossima del lapacone ha dato risultati normali, mentre per le ossime il Beckmann ha osservato che nel comportamento rispetto alla legge di Raoult in soluzione benzolica esse si avvicinano più agli acidi che agli alcoli.

Cosicchè concludendo, a me sembra che per la parte delle pratiche applicazioni del metodo di Raoult impiegando soluzioni benzoliche, si conosca ora un numero sufficiente di fatti che possa servire di guida e che possono quindi permettere di usare largamente di questo solvente. Bisogna però, sempre quando le condizioni di solubilità della sostanza lo consentano, non contentarsi di una sola determinazione ma ripeterle con concentrazione diversa; in ogni caso bisogna preferire i dati ottenuti con soluzioni diluite. Non credo necessario di stabilire a questo proposito dei limiti, perchè l'ispezione dei dati soprariferiti è guida sufficiente per sapersi regolare.

Continuando sempre ad esaminare il problema dal lato delle sue pratiche applicazioni non credo inutile fermarmi un poco a discutere intorno al numero da scegliere come abbassamento molecolare normale. Ho già accennato che mentre il Raoult ha scelto, come

(1) Gazz. chim. t. XIX, p. 204.

(2) BerichteXXII, p. 1571.

media delle sue esperienze il 49, il van't Hoff ha calcolato 53, e che tutti i chimici hanno finora dato la preferenza al primo numero, tranne del Sabaneieff.

Ora sembrami evidente dopo tutto quello che ho esposto, che per la scelta dell'abbassamento molecolare normale che dirò sperimentale non debba prendersi puramente e semplicemente la media dei dati ottenuti con le varie sostanze, ma sia necessaria una giudiziosa scelta dando la preferenza ai risultati ottenuti con quei corpi che hanno un comportamento più regolare. -- Fra le varie sostanze che sono state studiate da me e dal Beckmann quelle che presentano un comportamento più regolare sono senza dubbio la naftalina e la tribenzilammina, le quali hanno inoltre il vantaggio di non essere elettroliti.

Per la naftalina dai dati del Beckmann si calcolano i seguenti numeri:

Sostanze %	Coefficiente	Abb. mol.
1,078	0,408	52,22
2,620	0,401	51,33
3,958	0,399	51,07
5,100	0,398	50,94
6,564	0,396	50,69
8,099	0,392	50,18
10,57	0,389	49,79
12,73	0,384	49,15
14,33	0,383	49,02
16,59	0,378	48,38
20,40	0,370	47,36

dai quali si rileva a colpo d'occhio che l'abbassamento molecolare di questa sostanza conduce ad un numero certo non inferiore a 51; i risultati da me ottenuti con la tribenzilammina portano ad un numero anche più elevato, e meritano la più grande fiducia perchè la tribenzilammina si comporta in modo regolarissimo come si scorge dall'esame delle curve. Nè da questi soli esempj risulta che il valore dell'abbassamento molecolare normale sia superiore al numero 49; il fenato acetilico ha fornito da 52,7 a 50,5 per soluzioni di concentrazione da 1,68 a 4,8, risultati concordi a quelli ottenuti da Beckmann, che gli hanno fornito 49 soltanto per una

concentrazione molto maggiore (10,85 ‰). Il benzato di etile (Beckmann) dà 50,85 e 50,25 per concentrazioni di 3,4 e 9,5; il salicilato metilico dà 53,96 per una concentrazione di 3,19; molte basi in soluzione non concentrata danno numeri superiori a 50; l'anetol dà 53,15 e 51,8 per soluzioni di concentrazione da 1,57 a 4,54; i derivati dell'acido lapacico danno tutti numeri superiori e spesso considerevolmente al 50; la stessa cosa ha luogo per il mercurio-fenile e il mercurio-cimene, e per il jodoformio.

Cosicchè io credo debba conchiudersi che nei casi ove vengano a mancare le cause disturbatrici, l'abbassamento molecolare è superiore di parecchie unità alla media 49 stabilita dal Raoult e si avvicina a quello calcolato dal van't Hoff.

Nelle tavole delle mie esperienze ho anche calcolato i pesi molecolari prendendo come valore normale il numero di van't Hoff e dallo esame dei dati così ottenuti si scorge che se conviene nel maggior numero dei casi, scegliere un numero inferiore al 53 è perchè sono poche le sostanze che nella pratica si approssimano alle condizioni teoriche volute dalla legge di Raoult.

Ho anche voluto calcolare gli abbassamenti molecolari col metodo suggerito da Raoult, partendo dal concetto che la diminuzione del coefficiente di abbassamento col crescere della concentrazione sia dovuta alla presenza di una disgregazione molecolare tanto più incompleta quanto più bassa è la temperatura, e però prendendo come coefficiente vero di abbassamento quella dell'ordinata all'origine della retta (1).

Ho quindi tracciato i diagrammi di taluni composti tipici (Tav. IV), dai quali si scorge che per l'alcool benzoico e in generale per le sostanze, il cui abbassamento molecolare decresce rapidamente si possono avere dei numeri corretti, ma per quelle sostanze che senza dare numeri normali hanno un comportamento regolare come sono gli acidi in generale, il tiofene, il pirrolo, questo modo di calcolare non modifica punto i risultati e prova sempre meglio che nel loro aggregamento molecolare vi è una condizione di equilibrio che non viene alterata dalla maggiore o minore distanza in cui le molecole si trovano nel solvente. E deve pure notarsi che in fondo è difficile e spesso arbitrario quando si ha un comportamento irregolare, lo scegliere la parte della curva che deve prolungarsi per

(1) *Annales*, t. VIII, p. 269 e 310.

averà l'abbassamento all'origine, cosicchè e nell' uno e nell' altro caso il metodo non mi sembra pratico.

Credo finalmente di dovere osservare che dall'esame delle curve segnate nelle diverse tavole e specialmente da quello degli alcoli e dei fenoli si scorge che si tratta nel maggior numero di casi di linee che sembrano convergere ad un stesso punto, ciò che significherebbe che si ha una tendenza ad avere *lo stesso peso delle molecole*.

Se dalle considerazioni precedenti di ordine puramente pratico, si vuol passare a rintracciare la causa del vario comportamento dei differenti gruppi di sostanze, o delle varie sostanze singolarmente, si va incontro a delle difficoltà molto gravi, e deve concludersi che l'argomento non è ancora pervenuto a quello stato di maturità da poter venire ad una teoria generale che tutto comprenda.

È molto semplice il supporre, che quando una sostanza fornisce un abbassamento molecolare maggiore del normale, o in altri termini quando col metodo di Raoult si ottiene un peso molecolare troppo basso, ciò sia indizio che la sostanza subisca una specie di dissociazione, come avviene nella determinazione della densità di vapore del cloruro ammonico, del percloruro di fosforo ecc.; che viceversa quando si ottengono pesi molecolari elevati, ciò significhi che nelle soluzioni ha luogo un fenomeno simile a quello che si osserva nella determinazione delle densità di vapore a temperature vicine al punto di ebollizione dei corpi, cioè quando le molecole del corpo non hanno acquistato le condizioni del perfetto stato aeriforme. È pure molto facile l'affermare che la benzina fornisce dei risultati poco attendibili, mentre l'uso dell'acido acetico non produce influenze disturbatrici (1). È non è meno semplice ricorrere per la spiegazione di molti fatti all'intervento dell'azione fra solvente e sostanza disciolta, (2) ma venendo alle ultime conseguenze, cui queste supposizioni conducono, si urta spesso contro difficoltà anche maggiori.

È così a cagion di esempio se fosse vero quanto sostiene il Beckmann, che il peso molecolare più elevato e l'affinità chimica

(1) V. Meyer B. XXI, p. 1069, 1888.

(2) Beckmann, Zeits. f. Phy. Chemie. II, p. 735.

maggior darebbero una curva più rapidamente ascendente (1), come si spiega il fatto che l'alcool nell'acqua dà una linea retta sino a concentrazioni molto elevate (10, 54 %), mentre lo stesso corpo nella benzina fornisce una curva ripidissima? dovrebbe venirsi alla conseguenza che l'affinità chimica fra l'alcool e la benzina è maggiore di quella fra l'alcool e l'acqua, ciò che a priori non mi sembra ammissibile. — Da un altro punto di vista se è vero che per il principio fondamentale del metodo i dati forniti da soluzioni concentrate non sono attendibili, e che bisogna prestar maggior fede a quelli ottenuti in soluzioni diluite, non è poi lecito di ricorrere sempre alla ipotesi della dissociazione molecolare, o della scomposizione in joni con troppo facilità, nè credo vi siano molti chimici disposti ad ammettere con Raoult che composti che non sono elettroliti come l'alcool, p. es., subiscano una dissociazione in soluzioni diluite, e se in casi analoghi si ottengono dei pesi molecolari troppo bassi, bisogna in altre cause rintracciare l'origine del fatto.

Similmente potrebbe a prima vista spiegarsi lo strano comportamento del pirrolo e del tiofene ammettendo che essi si combinano parzialmente alla benzina nell'atto della cristallizzazione; ma in tal caso secondo la supposizione più semplice insieme alla benzina che cristallizza dovrebbe separarsi a presso a poco una quantità costante di tiofene o di pirrolo, e perciò colle soluzioni di concentrazione diversa non dovrebbero ottenersi quei risultati regolari che sono pure la principale caratteristica del comportamento dei due cennati corpi nella benzina.

Quello che sembra certo si è che le molecole nei corpi liquidi e solidi non sono fra di loro isolate ed omogeneamente distribuite come nei corpi gassosi, ma sono invece riunite in gruppi più o meno complessi, che questi gruppi si degregano ordinariamente in molecole semplici per il fatto della soluzione sufficientemente diluita, e che in questo disgregamento che per soluzioni diluite può spingersi anche nella separazione in joni può avere notevole influenza l'azione del solvente (2). Non ho bisogno di richiamare alla

(1) Zeits f. Phy. Chemic. p. 735.

(2) Io credo che anche dagli studj sulla tensione di vapore si perverrà a risultati simili. Finora la determinazione dei pesi molecolari per mezzo della diminuzione

memoria del lettore la discussione che è stata iniziata da Raoult per spiegare l'anomalia da lui osservata nel comportamento dell'acqua, che lo condusse ad ammettere prima che le molecole liquide di quella sostanza fossero riunite a gruppi di 3, (1) poi di 4 (2) finalmente di 2 (3), nè la discussione fatta da E. Wiedemann (4), Ostwald (5) e Plank (6), nè credo dovere insistere sulle relazioni che si è creduto di trovare fra questo fatto ed il massimo di densità dell'acqua, dapoicchè a me non sembra dubbio che tutti i liquidi e tutti i solidi siano nelle stesse condizioni dell'acqua, e che gli aggruppamenti molecolari che li costituiscono siano forse ben più complessi di quelli che risulterebbero da 2 o 3 molecole riunite fra loro.

Ed a questo proposito credo bene riferire che impiegando come solvente l'acido acetico col metodo di Raoult, ho ottenuto per l'acqua dei risultati che conducono alla formola molecolare semplice  $H_2O$ , come si scorge dai dati seguenti :

Sostanza $\frac{0}{10}$	abbassamento	coefficiente	abb. mol.
0,3743	0°,72	1,923	34,61
0,8198	1, 46	1,781	32,06
1,8116	3, 045	1,681	31,06

i quali mostrano solo che in soluzione diluita le molecole dell'acqua non sono ancora tutte isolate, e più di tutto provano che se nell'acqua liquida esistono aggregati di molecole, essi non sono più

della tensione di vapori dei liquidi è stata studiata relativamente a pochissimi solventi, ma non è improbabile che si presentino delle anomalie. Le esperienze di Ramsay (Zeitschrift III, p. 359) sulla diminuzione della tensione di vapore del mercurio operata dai metalli, che hanno fornito per i *pesi molecolari* del sodio potassio e bario numeri metà circa del *peso atomico* non possono spiegarsi se non ammettendo che anche la legge per le tensioni di vapore non sia vera che per aggregati di molecole e che il mercurio liquido abbia una complessità maggiore di quella del sodio e del potassio quando sono in esso sciolti e disaggregati.

- (1) C. R. 17 nov. 82.
- (2) Annales. 6, II, p. 92.
- (3) Ibid. IV, 425.
- (4) Zeitschrift. f. Phy. Chemie p. 241.
- (5) Id. II, p. 243.
- (6) Id. II, p. 343.



fortemente congiunti di quelli degli acidi e si disgregano forse anche più facilmente che in questi. Cosicchè, senza estendermi maggiormente in inutili considerazioni, a me sembra che il confronto tra i risultati forniti dalle varie sostanze rispetto alla legge di Raoult adottando ora soluzioni benzoliche ora soluzioni acetiche, ci conduca a riconoscere che i corpi liquidi o solidi sono tutti formati da aggruppamenti molecolari più o meno complessi, i quali si disgregano per l'atto della soluzione, e che il così detto calore latente di fusione serva principalmente a compiere questo lavoro. In secondo luogo risulta da questo confronto che nei diversi solventi questa disgregazione avviene in modo diverso, e che l'acido acetico agevoli per sua azione speciale questo lavoro, mentre la benzina non abbia essa stessa azione o almeno ne abbia in minor grado; cosicchè da questo punto di vista la benzina non agisce già disturbando il fenomeno, ma è l'acido acetico che agisce provocandolo ed accelerandolo. -- Provato dal comportamento degli acidi nella benzina, che l'acido acetico è in soluzione benzolica permanentemente bimolecolare, se si volesse estendere il ragionamento fatto da Raoult per provare che l'acqua è bimolecolare, ne seguirebbe che l'acqua deve essere tetramolecolare mentre tutti gli altri solventi da lui sperimentati sono come l'acido acetico bimolecolare; ma è più probabile che pur rimanendo costante il rapporto, gli aggruppamenti molecolari siano in tutti i casi molto più complessi, e che la legge generale dei dissolventi, stabilita dal Raoult, debba per meno intendersi che regga non per le molecole semplici ma per i più semplici aggruppamenti molecolari. Inoltre qualunque sia la complessità degli aggruppamenti molecolari dei corpi liquidi, la discussione dei fatti osservati porta alla conseguenza che l'acido acetico, la benzina ecc., adoperati quali solventi abbiano degli aggruppamenti molecolari composti dallo stesso numero di molecole semplici, non potendosi ammettere dietro quanto ho esposto che in questi corpi allo stato liquido, non diluiti in un altro liquido come solvente, le molecole siano isolate come allo stato gassoso, dal momento che abbiamo visto che nell'acido acetico già diluito esistono degli aggruppamenti almeno di 2 molecole. E se l'acqua fa eccezione alla legge di Raoult, secondo la quale ogni molecola di un corpo qualsiasi sciolta in 100 mol. di un solvente qualsiasi produce lo stesso abbassamento nel punto di congelazione

del solvente, anche nel caso in cui la legge venisse pienamente confermata, il fatto potrebbe trovare la sua ragione di essere non solo nella possibilità sopra cennata che le molecole dell'acqua siano più complesse di quelle degli altri solventi, ma anche e forse più probabilmente nella possibilità che al momento della solidificazione nell'acqua solida si producano degli aggruppamenti molecolari di un ordine diverso, più o meno complesso, di quello che si producono nell'atto della solidificazione della benzina o dell'acido acetico; in altri termini a me sembra che per ispiegare il modo eccezionale in cui si comporta l'acqua come solvente, non sia necessario ammettere la complessità maggiore delle molecole liquide rispetto a quelle degli altri solventi, ma si possa anche ammettere che la differenza della complessità degli aggruppamenti molecolari cominci al momento del passaggio allo stato solido.

Esaminando il problema nelle sue condizioni sperimentali altre complicazioni sorgono ed altri fenomeni secondarj a cui possono attribuirsi molte delle anomalie osservate. Così non vi ha dubbio che perchè la legge di Raoult sia rigorosamente seguita è necessario che le particelle del corpo disciolto siano fra loro a tale distanza da annullarsi completamente la coesione, e che inoltre non esista azione fra le molecole del solvente e quelle del corpo disciolto ed è perciò naturale che queste condizioni non si possono ottenere che in soluzioni molto diluite, e che perciò mano mano che le soluzioni si fanno più concentrate debbono aversi delle cause disturbatrici, perchè allora se non altro il corpo disciolto viene a trovarsi in condizioni analoghe a quelle, in cui si trova un vapore quasi saturo, e però nella stessa guisa che in tal caso non è più applicabile la legge di Avogadro, nelle soluzioni concentrate non sono applicabili le considerazioni del van't Hoff.

A me sembra adunque che nelle considerazioni relative alla legge di Raoult sia da tener conto del volume, che occuperebbe la sostanza sciolta, se fosse allo stato gassoso, relativamente al volume del solvente in cui è sciolta.

Così a cagion di esempio sapendo che volumi eguali di vapore di alcool e di tribenzilammina pesano rispettivamente 46 e 287, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, cioè nel rapporto di 1 a 6,2 non ci farà più meraviglia che l'alcool segua la

legge di Raoult a concentrazioni molto piccole, mentre la **tribenzilammina** dà risultati normali anche per concentrazioni **relativamente** grandissime. E così anche possiamo rinvenire nel **peso relativo** delle molecole allo stato gassoso, la ragione per la quale **nella** serie degli alcoli gli allontanamenti dal valore normale, per **concentrazione** eguale, sono minori nei termini superiori (1). **Tutto** ciò indipendentemente dalla influenza che può esercitare la **temperatura**, dapoichè non sembrami dubbio che una influenza, **piccola** se vuolsi ma non sempre trascurabile, deve esercitarsi dalla **temperatura** in cui la congelazione ha luogo, sia quando essa è **molto** al di sotto di quella di congelazione dal solvente, nel caso di **soluzioni** molto concentrate, sia quando si confrontino risultati **ottenuti** con solventi diversi che hanno punto di congelamento **molto** diverso.

È pure necessario perchè la legge di Raoult sia esattamente seguita, che nell'atto della congelazione si separi cristallizzato il solo solvente senza traccia della sostanza disciolta. È stato pure notato che le soluzioni non debbono avere una concentrazione tale, che per effetto della separazione del solvente muti sensibilmente la concentrazione; però l'influenza che questo fatto può esercitare, è quella di dare una soluzione più concentrata, e però dovrebbe ottenersi un abbassamento termometrico maggiore, mentre in tutti casi si avvera il fatto contrario; sembra quindi che l'azione esercitata dal mutamento della concentrazione non esista o almeno sia tanto piccola da essere compensata e superata da quella esercitata da tutt'altre cause in senso opposto nel caso delle soluzioni concentrate. — Nel caso in cui insieme al solvente si separa parte della sostanza disciolta, allora l'abbassamento del punto di congelamento ha un limite corrispondente alla soluzione satura, e le cose si passano in modo simile a quello che ha osservato il Guthrie per i così detti crioidrati.

Tre soluzioni di acido clorosalicilico in benzina contenenti per 100 del solvente rispettivamente 1,39, 1,75 e 2,04 di acido producono nel punto di congelazione della benzina un abbassamento identico, ed il fatto si spiega ammettendo che alla temperatura, a cui la **congelazione** ha luogo, vanno separandosi, come nei crioidrati, il

(1) Vedi anche Gazz. chim. XVIII, p. 180 le osservazioni mie e di Nasini sui risultati forniti dallo zolfo.

solvente e la sostanza disciolta sempre nello stesso rapporto, in cui si trovano a quella temperatura.

Non è poi del tutto improbabile che una influenza sul diverso comportamento dei differenti corpi ed a diverse concentrazioni rispetto alla legge di Raoult, debbono avere le varie proprietà fisiche dei solventi e delle soluzioni.

Il Beckmann ha notato (1) qualche cosa in proposito per ciò che concerne l'acqua, esaminando l'influenza che può in determinate condizioni esercitare la differenza del calorico specifico dell'acqua allo stato solido e liquido; ma a me sembra che ancora qualche passo in questa via resti a fare, tanto più nel caso di sostanze che mischiandosi al solvente producano una forte contrazione nel volume, ed in generale parmi che nella splendida teoria di van't Hoff che estende alla materia in soluzioni diluite le leggi fondamentali delle sostanze allo stato aeriforme, siano da introdurre altri fattori dei quali finora non è stato tenuto alcun conto.

Ma non voglio estendermi in altre considerazioni, e mi basta lo avere brevemente accennato alla complessità degli elementi, di cui bisogna tener conto nello studio dei punti di congelamento delle soluzioni, ed alla necessità, di studiare le soluzioni da varj punti di vista per potere coordinare i nuovi dati che andranno raccogliendosi alle leggi sperimentali del Raoult ed alle teorie del van't Hoff.

Le nuove ricerche nel campo della crioscopia non solo serviranno a rassodare il metodo di determinazione dei pesi molecolari su di essa fondato, ma serviranno, ne ho piena fede, a rischiarare molte quistioni sulla natura delle soluzioni ed a gettar viva luce sui problemi difficilissimi della fisica molecolare.

Palermo 27 agosto 1889.

---

(1) Zeitschr. II, p. 741.

**Sul comportamento delle sostanze colloidi  
rispetto alla legge di Raoult;  
di E. PATERNÒ.**

Non ostante la estesa applicazione che da due anni a questa parte ha preso per la determinazione dei pesi molecolari il metodo crioscopico del Raoult, purtuttavia pochissimi sono i dati conosciuti intorno alle sostanze colloidi. Io e Nasini per i primi abbiamo osservato (1) che soluzioni acquose a circa il 2 % di albumina e di gelatina producevano nel punto di congelamento una diminuzione di appena qualche centesimo di grado, che poteva attribuirsi alle impurezze delle sostanze adoperate. In seguito Brown e Morris (2) continuando i loro studj sul peso molecolare degli idrati di carbonio hanno raccolto dei dati intorno all'inulina, la maltodestrina, l'acido arabico e la destrina ed hanno ottenuto nel punto di congelamento della soluzione acquosa di tali sostanze abbassamenti piccolissimi. Per l'inulina e per una soluzione contenente 17,614 per 105,7 di acqua l'abbassamento fu trovato eguale a  $0^{\circ},004-0^{\circ},006$ ; per la maltodestrina e per una soluzione contenente grammi 8,6114 per 94,71 di acqua uguale a  $0^{\circ},058-0^{\circ},060$ ; per la gomma arabica e per una soluzione di gr. 11,928 in 92,50 di acqua ebbero un abbassamento di  $0^{\circ},25-0^{\circ},255$ . Da questi numeri gli autori si credono purtuttavia autorizzati e trarre delle conseguenze per stabilire i pesi molecolari di queste sostanze.

Anch'io ho fatto in questi ultimi tempi talune determinazioni sopra sostanze colloidi e se i risultati sperimentali possono dirsi corrispondenti a quelli precedentemente ottenuti coll'albumina e la gelatina ed a quelli di Brown e Morris, lo stesso non può dirsi per le conseguenze alle quali portano.

È intanto degno di nota che l'Ostwald nel suo *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie* (t. I, p. 527) nella definizione delle sostanze colloidi dice che esse differiscono dalle cristalloidi, perchè le ultime si sciolgono nell'acqua con maggiore o minore variazione di tempe-

(1) Gazz. chim. t. XIX, p. 205.

(2) Journal of the Ch. Society 1889, p. 462.

ratura, innalzano il punto di ebollizione e diminuiscono la temperatura di congelamento, ed in generale esercitano una forte influenza sulle proprietà della soluzione, mentre le prime non godono di queste proprietà, e le loro soluzioni sono più miscugli meccanici che composti; ma che io sappia nessuno si è occupato veramente di raccogliere dati sperimentali intorno a questo argomento, tranne che per ciò che riguarda le tensioni di vapore (1).

Le esperienze che ho fatto, oltre quelle sopraindicate insieme a Nasini, non sono invero numerose, ma pure non credo di doverne ritardare la pubblicazione, perchè mi sembra che fin da ora siano sufficienti a mostrare l'importanza e la portata dell'argomento che vado studiando. Ho anch'io fatto come Brown e Morris delle esperienze con la destrina e la gomma in soluzione acquosa.

Ma convinto che sostanze come la gomma arabica, la destrina, gli albuminoidi, la gelatina e simili prima di condurre a risultati da poter servire di fondamento ad una seria discussione avrebbero richiesto un lavoro non indifferente che pel momento non ero in grado di fare, ho fermato la mia attenzione sull'acido tannico, sostanza molto meglio definita dal punto di vista chimico e che è pure dotata di proprietà colloidali molto pronunziate, e lo ho studiato comparativamente all'acido gallico ed alla gomma. I risultati ottenuti sono stati i seguenti:

	Concentr.	Abb.	Coeff.	P. mol.
Gomma arabica	{ 7, 49	0°,030	0,004	4625
	{ 16, 66	0,085	0,005	3700
Tannino	{ 11, 55	0,085	0,007	2643
	{ 23, 03	0, 12	0,005	3700
Acido gallico	0,750	0, 07	0,001	18500
Acido digallico	13, 65	0,125	0,009	2055

L'acido digallico adoperato in queste esperienze mi fu gentilmente regalato dal Prof. Ugo Schiff, al quale rendo pubbliche grazie, e conteneva secondo le sue determinazioni 98 % di acido digallico. Esso oltre a dare nell'acqua e nell'acido acetico una soluzione molto colorata, lasciava sempre un residuo insolubile nell'uno e l'altro solvente, e però la vera concentrazione delle soluzioni non è quella indicata, che si calcolò dall'intero peso della sostanza greggia.

(1) Ladekind Zeit. phy. Chemie III. p. 135 — Tammann Ibid. II, p. 4.

Da risultati precedenti ragionando come hanno fatto Brown e Morris dovrebbe dedursi che l'acido gallico abbia la formola circa 109 volte quella semplice  $C_7 H_6 O_5$  ed il tannino da 8 a 10 volte  $C_{14} H_{14} O_9$ , ma io non credo che la legge di Raoult sia applicabile in tali condizioni. Ed in vero l'acido tannico e l'acido gallico in soluzione nell'acido acetico conducono a risultati normali, come si scorge dai dati seguenti:

	Concentr.	Abbass.	Coeff.	Abb. m.
Acido gallico	1,4857	0°,365	0,245	41,65
Tannino	1,4991	0,18	0,120	38,64
	1,8865	0,33	0,114	37,85
	2,5588	0,295	0,115	37,03
	4,6372	0,42	0,090	28,98
	4,8862	0,455	0,093	29,95
Acido digallico	3,1036	0,21	0,066	21,252
	5,5332	0,30	0,054	17,39

Questi risultati sono senza dubbio di una grande importanza, perchè mostrano che all'acido gallico spetta la formola semplice finora attribuitagli e confermano che l'acido tannico sia acido digallico. In quanto ai risultati ottenuti col tannino preparato artificialmente dal prof. Ugo Schiff, se essi si allontanano sensibilmente da quelli forniti dal tannino della noce di galla, può attribuirsi alla non completa purezza dell'uno e l'altro prodotto, ed in parte a ciò che ho sopra cennato, che le soluzioni di acido digallico erano di fatto meno concentrate di quello che è stato ammesso.

Per ispiegare il comportamento dell'acido tannico in soluzione acquosa o in soluzione acetica a me sembra che non vi siano che due ipotesi. Ammettere cioè che l'acido tannico, e per estensione le materie colloidali non si sciolgano nel vero senso della parola nell'acqua, o pure ammettere che le sostanze colloidali allo stato solido siano costituiti da aggregati molecolari molto complessi che pel fatto della soluzione in acqua non si disgreghino o si disgreghino molto poco, mentre si disgreghino sciogliendosi in acido acetico per ridursi in molecole semplici almeno nelle soluzioni diluite. L'una e l'altra ipotesi hanno le loro probabilità. Ed invero parmi che non vi sia ripugnanza alcuna a supporre che in presenza dell'acqua l'acido tannico e le sostanze colloidali subiscano, senza passare allo stato di vera ed effettiva soluzione, un rigonfiamento e diano dei

miscugli trasparenti ed omogenei; nè farà meraviglia che tali miscugli possono filtrarsi per carta, quando si sa che i microorganismi, che sono dei complessi molecolari molto più considerevoli, filtrano attraverso la carta e restano in sospensione nell'acqua omogeneamente distribuiti e non sono affatto visibili, e si rammenta che le sostanze colloidali come i microorganismi sono meccanicamente precipitati dalle loro cosiddette soluzioni per l'intervento di diverse sostanze.

La seconda ipotesi della esistenza di aggregati molecolari complessi è pure razionale, ed è conforme alle conoscenze che si deducono dallo studio della legge di Raoult, come ho ampiamente svolto in altra memoria (1).

L'una e l'altra ipotesi spiegano poi tutti i fatti conosciuti riguardo alle sostanze colloidali ed altri ne fanno prevedere d'importanza grandissima. In ogni modo però si deduce dai fatti cennati, e questo a me pare un risultato importantissimo, che la proprietà colloidale di una sostanza non è una qualità intrinseca inerente alla molecola dei corpi, ma è una proprietà relativa che si manifesta in presenza di un solvente e di un altro no.

Un altro fatto che non ho ancora potuto studiare con la necessaria attenzione, ma che pure merita di essere citato per la estensione delle vedute a cui conduce, è quello che la veratrina in soluzione nella benzina non produce abbassamento nel punto di congelamento del solvente, onde si deduce che la veratrina in soluzione benzolica deve possedere proprietà colloidali, mentre probabilmente in altri solvente si comporterà diversamente, e se pel momento non posso aggiungere altro su questo argomento ciò deve attribuirsi alla confusione che tutt'ora regna intorno alle conoscenze chimiche di questo alcaloide.

Le esperienze che ho accennato mostrano di quale importanza sia lo studio della dialisi in altri solventi che non sia l'acqua, il solo finora adoperato, dappoichè alle esperienze di Struve (2) intorno alla dialisi in acqua contenente cloroformio od etere non può darsi alcun significato dal nuovo punto di vista, dal quale io mi propongo di studiare la dialisi.

(1) V. la mia memoria — La benzina nelle ricerche crioscopiche — Gazz. chim. t. XIX, p. 637.

(2) Journal f. prak. Chemie, t. 27, p. 231. — 1883.



Non credo pel momento di dovere aggiungere altro e mi basta di avere attirato con questa breve nota l'attenzione dei chimici sul nuovo indirizzo che deve prendere lo studio delle sostanze colloidali e sulla nuova luce che gettano sulla loro natura le brevi osservazioni da me fatte.

Io spero che le esperienze che con unico scopo ma in vario senso ho già intrapreso non saranno senza frutto pel progresso delle questioni di fisica molecolare e della teoria della soluzione.

Palermo 5 settembre 1889.

---

**Ricerche sul gruppo del Pirazolo.  
Sopra alcuni derivati della trimetilenfenildiamina  
del Dr. L. BALBIANO.**

NOTA V.

---

Mentre i derivati pirazolici polisostituiti, preparati da Knorr, Claisen ed altri chimici, danno all'idrogenazione col sodio ed alcool i corrispondenti derivati pirazolinici, e solo dal 1. 3. 5 trifenilpirazolo, sotto forma di jodometilato, il Knorr (1) potè avere il derivato pirazolidinico, il N-fenilpirazolo si può idrogenare più profondamente e trasformarsi nella trimetilenfenildiamina con rottura del nucleo carboazotato (2). Si ha così un metodo per preparare le trimetilendiamine monosostituite, serie di composti che finora non s'erano ancora potuti ottenere, e composti che in seguito ai lavori di Brieger, Ladenburg, Baumann etc. acquistarono una grande importanza, perchè alcuni dei termini superiori, come la tetrametilendiamina e la pentametilendiamina si riscontrarono fra i prodotti della putrefazione delle sostanze animali, ed alcuni di essi godono di proprietà fisiologiche specifiche.

Ho perciò dedicato un po' di tempo allo studio della trimetilenfenildiamina determinandone le proprietà fisiche e preparando alcuni derivati che al tempo della mia prima pubblicazione non avevo potuto studiare.

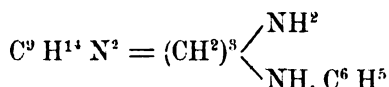
Desideravo però completare lo studio di questi derivati col preparare l'imina corrispondente ed alcuni suoi sali che servissero a

(1) Berl. Berich., 21, p. 1207.

(2) Mem. Ac. Lincei, serie 4a, vol. V.

caratterizzarla (1), ma la pubblicazione della nota del sig. S. Gabriel " Zur Kenntniss der Aethylenbasen " (2) nella quale descrive l' etilenfenildiamina, mi costringe a pubblicare quanto finora ho studiato.

*Trimetilenfenildiamina*



Per avere un discreto rendimento di questo composto opero nel modo seguente:

Una parte di N.-fenilpirazolo si scioglie in 20 volte il suo peso di alcole assoluto ed alla soluzione mantenuta in piena ebollizione si aggiunge, poco alla volta, una parte di sodio tagliato a piccoli pezzi. Si diluisce in seguito con acqua e si scaccia la maggior parte dell'alcool a bagno maria, indi si estrae con etere.

La soluzione eterea si lava ripetutamente con acqua; si lascia in riposo 24 ore perchè si separi la medesima, si filtra attraverso filtro asciutto e si tratta in seguito con una soluzione di acido ossalico satura a freddo nell'alcool assoluto. Immediatamente si ottiene un precipitato cristallino di ossalato di trimetilenfenildiamina che basta ricristallizzare una volta dall'acqua bollente per averlo completamente puro. La rendita è discreta: si ha all'incirca il 45 0/0 della quantità teorica di ossalato; inoltre dalla distillazione della soluzione etero-alcoolica si riottiene un misto di N.-fenilpirazolo ed N.-fenilpirazolino che si può nuovamente idrogenare ed avere una nuova quantità di base trimetilenica. Cito alcuni dati sperimentali.

I. Gr. 20 fenilpirazolo diedero gr. 15 di ossalato, mentre la teoria ne avrebbe richiesto gr. 33,3.

II. Gr. 60 fenilpirazolo diedero gr. 45 di ossalato e si riottenne gr. 13,5 di una miscela di fenilpirazolo e fenilpirazolino, bollente fra 240-270° che idrogenata diede gr. 9 di ossalato.

Dall'ossalato mediante l'idrato potassico si ha la base libera che all'analisi diede il seguente risultato.

(1) Vedi Acc. Lincei, Rend. Vol. IV, serie 4<sup>a</sup>, p. 41.

(2) Berl. Berich. 1889, fascicolo 12<sup>o</sup>, p. 2223.

Gr. 0,144 sostanza diedero gr. 0,3794 CO<sup>2</sup> e gr. 0,1245 H<sup>2</sup>O.

Ossia in 100 p.

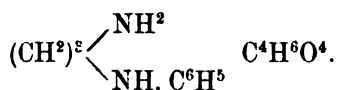
	Trovato	Calcolato
C	71,85	72,00
H	9,58	9,33

Questa diamina bolle indecomposta alla pressione ridotta a 0° di 758<sup>mm</sup>,1 alla temperatura corretta di 281-282°; la densità allo stato liquido è rappresentata dai seguenti numeri:

a	0°	riferita all'acqua a 0°	= 1,0356
	+ 15°	" " " "	= 1,0256
	+ 99°,8	" " " "	= 0,9573

È solubile nell'etere e nell'alcool e qualche poco anche nell'acqua; 1 p. si scioglie all'incirca in 300 p. di acqua fredda. La soluzione in un eccesso di acido cloridrico non precipita col joduro doppio di bismuto e potassio.

*Succinato di Trimetilenfenildiamina*



Si ottiene questo sale trattando la soluzione eterea della base con una soluzione alcoolica di acido succinico. Il precipitato cristallino ben lavato con etere diede all'analisi il seguente risultato: Gr. 0,1626 sostanza dissecata nel vuoto sull'ac. solforico

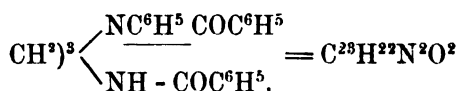
diedero  $\sqrt[12^\circ]{761^{\text{mm}}}$  cc. 14.2 di Azoto.

ossia in 100 p.

	trovato	calcolato
N	10.35	10.44

Questo sale è solubilissimo nell'acqua fredda, poco solubile nell'alcole freddo, di più a caldo; insolubile nell'etere e nella miscela a parti uguali di etere ed alcole. Dall'alcole cristallizza in belle laminette bianche splendenti che si raggruppano a ciuffo. Fonde alla temperatura corretta di 100-102°.

*Dibenzoiltrimetilenfenildiamina*



Nell'ottobre passato il Baumann (1) dimostrava che è carattere delle diamine, contenenti i due amidogeni uniti ad atomi di carbonio differenti, di dare il derivato dibenzoilico quando vengano trattate a freddo con cloruro di benzoile e soluzione d'idrato sodico. Mediante questa reazione confermava coll'Udianszky l'identità della cadaverina colla pentametildiamina e dimostrava che la Putresceina del Brieger è la tetrametildiamina. Il metodo è ancora da sperimentarsi colle diamine sostituite ed è perciò che ho tentato di preparare il derivato benzoilico della mia diamina col processo del Baumann. Anche in questo caso la reazione avviene quantitativamente, come lo dimostra il seguente saggio fatto col succinato, perchè modo più comodo di pesare la base.

Gr. 0,482 di succinato si sciolgono in 100 cc. di acqua ed alla soluzione si aggiungono 5 cc. di cloruro di benzoile e 40 cc. di soluzione d'idrato sodico al 10 % e si agita fortemente. Rimane un olio leggermente colorato in giallo che tosto si rappiglia in una massa solida cristallina, la quale, raccolta sopra un filtro, si lava con acqua fredda e si dissecca nel vuoto sull'acido solforico. In seguito si ridiscioglie nell'alcool freddo e si precipita con acqua. Così depurato il derivato benzoilico pesa gr. 0,640. La quantità teorica richiesta dal peso anziscritto di succinato, per un derivato dibenzoilico è di, gr. 0,643.

Il composto ottenuto diede all'analisi i seguenti risultati.

Gr. 0,2314 sostanza dissecata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,6534 di  $\text{CO}^2$  e gr. 0,1285 di  $\text{H}^2\text{O}$ .

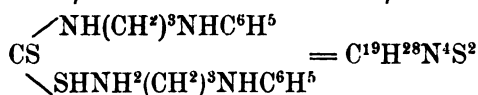
Gr. 0,2229 diedero  $\sqrt[13^{\circ}]{762^{\text{mm}},3}$  cc. 14.8 di Azoto.

ossia in 100 p.

	Trovato	Calcolato
C	77,00	77,09
H	6,16	6,14
N	7,89	7,82.

La dibenzoiltrimetilenfenildiamina cristallizza in belle laminette bianche con una leggera punta di roseo; è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool: fonde alla temperatura corretta di 96,5—97°,5.

*Trimetilenfenilsolfocarbamato di Trimetilenfenildiamina.*



(1) Berl. Berich. 21 p. 2744.

Si scioglie la base nell'alcool diluito, indi si aggiunge un leggero eccesso di solfuro di carbonio e si agita vivamente. Si ha subito deposito di una massa cerosa che dopo un po' di tempo indurisce. Si riscalda dapprima a bagno maria per scacciare l'eccesso di solfuro di carbonio, indi all'ebollizione a fuoco diretto. A quest'ultima temperatura rimane indisciolta una piccola quantità di resina gialla; la soluzione filtrata bollente, col raffreddarsi diventa dapprima lattiginosa, indi poco a poco si depositano delle bellissime laminette bianche del nuovo composto, che viene depurato completamente con una successiva cristallizzazione dall'acqua bollente. All'analisi diede il seguente risultato.

Gr. 0,1494 sostanza disseccata nel vuoto sull'ac. solforico

diedero  $\sqrt[755^{\text{mm}}]{14^{\circ}}$  cc. 18.8 d'azoto.

gr. 0. 1828 sostanza bruciata col metodo di Sauer diedero grammi 0. 221 di  $\text{BaSO}_4$ , ossia in 100 p.

	trovato	calcolato
N	14.74	14.89
S	16.82	17.02

Questo sale cristallizza dall'acqua in belle laminette bianche splendenti, poco solubili nell'acqua fredda, insolubili nell'alcool. Riscaldato in tubicino di vetro sottile si decompone con sviluppo di gas alla temperatura di  $116^{\circ}$ .

La soluzione acquosa e calda precipita in bianco col cloruro mercurico, ed il precipitato annerisce con una prolungata ebollizione, formandosi del solfuro di mercurio. Il composto mercurico secco comincia a decomporsi alla temperatura di  $210-220^{\circ}$ , sviluppando dei fumi bianchi che si condensano in un liquido giallo insolubile nell'acqua, che odora debolmente di essenza di senape.

La piccola quantità di questo composto m'impedì uno studio quantitativo e per conseguenza di stabilire, se avessi fra le mani un'essenza di senape amidata o qualche altro composto.

*Torino, Ottobre 1889.*

# INDICE DEGLI AUTORI

---

## A

ANDERLINI F., Derivati nitrici dell'etere metilico dell'acido  $\alpha$ -carbopirrolico; p. 93.

— Acido pirolglutamico; p. 99.

— Derivati dell'acido  $\alpha$ -carbopirrolico; p. 350

— e G. CIAMICIAN — Vedi Ciamician e Anderlini.

ANDREOCCI A., Azione della fenilidrazina sull'aceturetano; p. 448.

ANGELI A., Sulla difenilacetilendiureina e alcuni suoi derivati; p. 563.

— e G. MAGNANINI — Vedi Magnanini ed Angeli.

ANTONY U. ed A. LUCCHESI, Composizione di alcuni solfuri metallici e particolarmente del solfuro d'oro; p. 545.

## B

BALBIANO I., Ricerche sul gruppo pel pirazolo; p. 119, 128, 134 e 688.

BIGINELLI P., Azione dell'etere acetico in presenza di talune ammoniache composte sull'aldeide cinnamica; p. 212.

BIGINELLI P., Azione dell'etere acetico in presenza di ammoniaca alcoolica sul glucosio; p. 215.

BRUGNATELLI E., Ricerca del mercurio nei liquidi organici e soprattutto nelle urine; p. 418.

## C

CARRARA G., Derivati solfonici del parapropilmetaclorotoluene; pagina 169.

— Formazione dei cloruri acidi per l'azione della cloridrina solforica; p. 499.

CIAMICIAN G., Esperienza di corso per dimostrare la legge di Raoult; p. 59.

— Proprietà fisiche del berzolo e del tiofene; p. 71.

— Trasformazione del pirrolo in tetrametidiammina; p. 578.

— e F. ANDERLINI, Azione del joduro di metile sopra il metilpirrolo terziario (n-metilpirrolo); p. 102.

— — Sui tetrabromuri di dialliole; p. 432.

— e P. SILBER, Derivati della maleinimide; p. 75.

— — Ricerche sull'apiolo; p. 113.

— e C. U. ZANETTI, Sintesi di-

- retta degli omologhi del pirrolo;  
p. 90.
- GIAMICIAN G. e C. ZATTI, Sull'eulite;  
p. 268.
- COSTA T., Correlazioni tra il potere  
rifrangente ed il potere dispersivo  
dei derivati aromatici a catene  
laterali sature; p. 478.

## D

- DEBLASI L. e RUSSO-TRAVALI G., Sul  
potere riducente dei microgani-  
smi; p. 440.
- DENARO A. e T. LEONE, Vedi Leona  
e Denaro.

## E

- ERRERA G., Azione del cloruro di  
cromile sul cimene; p. 528.  
— Acidi nitrocimensolfonici; pa-  
gina 538.

## F

- FORTE O., Sull'acido naftilamidoace-  
tico; p. 361.
- FREDA G., Composizione di alcune  
recenti lave vesuviane; p. 10.  
— Costituzione chimica delle su-  
blimazioni saline vesuviane; p. 16.
- FUNARO A., Intorno alla senegina;  
p. 21.  
— Composizione chimica di al-  
cune rocce calcaree della monta-  
gnola senese; p. 34.

## G

- GIACOSA P. e M. SOAVE, Sulla cortec-  
cia di Xanthoxylon senegalense;  
p. 308.
- GRASSI-CRISTALDI G., Sulla santonin-  
fenilidrazina e suoi prodotti di  
riduzione: iposantonina ed iso-  
iposantonina; p. 382.

GUCCI P., Sulla santoninossima e  
suoi derivati; p. 367.

## K

KÖRNER ed A. MENOZZI., Azione della  
metilammina sugli eteri maleico e  
fumarico; p. 422.

## L

- LEONE T., Modo semplicissimo per  
scoprire l'olio di cotone nei grassi  
e nell'olio di ulivo; p. 335.  
— Osservazioni su una nota dei  
D.<sup>ri</sup> De Blasi e Russo-Travali;  
p. 504.  
— e A. DENARO, Ricerche chi-  
mico legali delle macchie di san-  
gue; p. 97.
- LUCCHESI A. e U. ANTONY — Vedi  
Antony e Lucchesi.

## M

- MAGNANINI G. Sopra alcuni deri-  
vati del dimetilpirrolo assimme-  
trico; p. 80.  
— Comportamento del pirrolo  
e suoi derivati rispetto alla  
legge di Raoult; p. 131 e 241.  
— Determinazione del peso mo-  
lecolare delle pirocolle col metodo  
di Raoult; p. 285.  
— Azione dell'ammoniaca sul-  
l'acido deidroacetillevulinico; pa-  
gina 275.  
— Sopra l'aldolo; p. 366.  
— Trasformazione degli omolo-  
ghi del pirrolo in derivati della  
chinolina; p. 568.  
— ed A. ANGELI, Costituzione del  
lepidene; p. 267.
- MARINO-ZUCO G., Sopra un omologo  
della colesterina; p. 209
- MAURO F., I fluossidi del molibde-  
no; p. 179.

**MAZZARA G.**, Costituzione del nitro-bromotimol, del dinitrotimol e dei dinitroclorocimene del timol; p. 61.

— Costituzione del bromonitrotimol, dinitrotimol, dinitroamidocimene, dinitrocimene e degli isomeri cloro e bromotimochinoni; p. 160.

— Costituzione dei derivati del carvacrol, del timochinone e del timol; p. 337.

— e **E. VIGHI**, Sull'amidobromotimolato di etile ed ortobromotimolato di etile; p. 335.

**MENOZZI A. e V. KÖRNER** — Vedi Körner e Menozzi.

**MINUNNI G.**, Azione della fenilidrazina sull'acido benzidrossamico; p. 624.

— ed **E. PATERNÒ** — Vedi Paternò e Minunni.

## N

**NASINI R. e A. SCALA**, Sulle solfine e sulla diversità delle valenze dello zolfo; p. 526.

— ed **E. PATERNÒ** — Vedi Paternò e Nasini.

**NICOTERA L.**, Sintesi dell'acido timolcinnamico; p. 357.

## O

**OLIVERI V. e A. PERATONER**, Ricerche sul gruppo furanico. I. Sui pretesi isomeri dell'acido piromucico e del furfurolo; p. 63.

## P

**PAGLIANI S.**, Alcune deduzioni della teoria di Vant' Hoff sull'equilibrio chimico nei sistemi disciolti

allo stato diluito; p. 235 e 453.

**PARENTI C.**, Colorazione che assumono alcune materie organiche per l'ac. solfocianico; p. 175.

**PATERNÒ E.**, Abbassamento molecolare prodotto dal jodoformio sul punto di congelamento della benzina; p. 1.

— Osservazioni intorno alla costituzione dell'acido filicico; p. 3.

— Sull'acido lapacico e suoi derivati; p. 333.

— L'impiego della benzina nelle ricerche crioscopiche; p. 640.

— Comportamento delle sostanze colloidalı rispetto alla legge di Raoult; p. 684.

— e **G. MINUNNI**, Ricerche su taluni derivati dell'ac. lapacico; p. 601.

— e **N. NASINI**, Determinazione del peso molecolare delle sostanze organiche per mezzo del punto di congelamento delle loro soluzioni; p. 195.

— ed **A. PERATONER**, Nuovi tentativi per ottenere il titanio-etile; p. 5.

— — Sui due bijoduri di acetilene; p. 580.

**PELLIZZARI G.**, Allossane e basi pirazoliche; p. 397.

**PERATONER A. e V. OLIVERI** — Vedi Oliveri e Peratoner.

— ed **E. PATERNÒ** — Vedi Paternò e Peratoner.

**PESCI L.**, I. Alcune nuove combinazioni del mercurio. II. Diagnosi dei composti di mercuriammonio; p. 509.

## R

**REBUFFAT O.**, Sugli amido-acidi; p. 38.



RICCIARDI L., Sulla diffusione dell'allumina nei vegetali; p. 150.

RUSO TRAVALI G. e L. DE BLASI — Vedi De Blasi e Russo Travali.

## S

SCALA A. e R. NASINI — Vedi Nasini e Scala.

SCHIFF U., Intorno all'acido floroglucitannico; p. 297.

SILBER P. e G. CIAMICIAN — Vedi Ciamician e Silber.

SOAVE M. e P. GIACOSA — Vedi Giacosa e Soave.

## T

TASSINARI G., Sui diossitobenzoli; p. 343.

TIVOLI D., Azione dell'idrogeno arsenicale sul permanganato potassico; p. 630.

## V

VIGHI E. e V. MAZZARA — Vedi Mazzara e Vighi.

## W

WENDER V., L's-binitrofenolo; p. 218.

— Derivati trisostituiti della benzina; p. 225.

— Trasformazione dell'acrilato etilico in  $\beta$ -alanina; p. 467.

## Z

ZANETTI C. U., Sull'anidride tiosuccinica; p. 115.

— Azione dei ioduri di etile e di propile sul composto potassico del pirrolo; p. 290.

— e G. CIAMICIAN — Vedi Ciamician e Zanetti.

ZATTI C., Azione dell'anidride acetica sull'acido  $\alpha$ -indolcarbonico; p. 107.

— Derivati nitrici degli indoli; p. 260.

— e G. CIAMICIAN — Vedi Ciamician e Zatti.

# INDICE DELLE MATERIE

## A

- Acetilene.** Suoi bijoduri 580; monojodurato, 587.  
**Acidi.** Amido acidi, 38; comportamento rispetto alla legge di Raoult, 657.  
 — pirazolbenzoici. Isomeri, 119.  
**Acido acrilico.** Trasformazione del suo etere in  $\beta$ -alanina, 437.  
 — apionacrilico, 115.  
 — benzydrossamico. Azione della fenilidrazina, 623.  
 —  $\alpha$ -carbopirrolico. Derivati nitrici dell'etere metilico; 93; derivati, 350.  
 — deidrodiaacetillevulinico. Azione di  $\text{NH}_3$ , 275.  
 — dimetilpirrolmonocarbonico, 88.  
 — filicico. Costituzione, 3.  
 — floroglucitannico, 298.  
 — fumarico. Azione della metilammina sul suo etere, 422.  
 —  $\alpha$ -indolcarbonico. Azione dell'anidride acetica, 107.  
 — ippurico. Azione sull'aldeide benzoica, 39, 55; sulla salicilica, 43.  
 — lapacico. Derivati, 333, 601.  
 — maleico. Azione della metilammina sul suo etere, 422.  
 — metilaspatico, 222.  
 — naftilamidoacetico, 361.  
 — piroglutamico, 99.  
**Acido piromucico.** Suoi pretesi isomeri, 633.  
 — solfocianico. Colorazione che assume con le materie organiche, 175.  
 — tetrametilpirroilmocarbonico, 82.  
 — timolcinnamico, 357.  
**Alanina.** Formazione della  $\beta$ -alanina dall'acrilato etilico, 437.  
**Alcaloidi.** Comportamento con la legge di Raoult, 661.  
**Alcooli.** Comportamento con la legge di Raoult, 653.  
**Aldeide apiolica,** 115.  
 — benzoica. Condensazione con l'acido ippurico, 55.  
 — cinnamica. Azione dell'etere acetacetico, 212.  
 — parametilidrocinnamica, 531.  
 — salicilica. Condensazione con l'ac. ippurico, 43.  
**Aldolo.** Comportamento con la legge di Raoult, 366.  
**Allossana.** Azione con le basi pirazoliche, 397.  
**Allumina.** Nei vegetali, 150.  
**Anidride tiosuccinica.** Azione delle fenilidrazina, 117.  
**Anilina.** Dinitroderivati, 225.  
**Anisidina.** Binitro, 221.  
**Antimonio.** Solfuri, 550.  
**Antipirina.** Azione dell'allossana, 404.

- Apiolo.** Ricerche, 113.  
**Arsenico.** Azione dell'idrogeno arsenicale sul permanganato, 680.  
**Artarina.** Alcaloide dell' Artar-Root, 318.  
**Asparagina.** Derivati dall'azione della metilammina sugli eteri maleico e fumarico, 422.

**B**

- Benzile.** Azione dell'urea, 563.  
**Benzina.** Proprietà fisiche, 71; derivati trisostituiti, 225; diossitioderivati, 343; impiego nelle ricerche crioscopiche, 640.  
**Bidesile.** Identità con l'idrossilepidene, 269.  
**Bismuto.** Solfuro, 549.

**C**

- Calcarea.** Rocce della Montagna senese, 34.  
**Carvacrol.** Costituzione dei derivati, 337.  
**Chinaldina.** Cloro e bromoderivato, 372.  
**Cimene.** Dinitrocloro dal timol, 61; dinitroamido e dinitro, 160; derivati del clorurato (p-propil-m.clorotoluene), 169; azione della cloridrina solforica sul clorocimene, 499; azione del cloruro di cromile, 528; acidi nitrocimene-solfonici, 553.  
**Colesterina.** Suo omologo, 211.  
**Colloidi.** Comportamento con la legge di Raoult, 205; loro natura 684.  
**Congelamento.** Vedi Crioscopia.  
**Crioscopia.** Iodoformio in soluzione benzolica, 1; esperienza di corso, 59; comportamen-

to del pirrolo e dei suoi omologhi, 141, 251; determinazione del peso molecolare delle sostanze organiche, 195; peso molecolare delle pirocolle 285; comportamento dell'aldolo, 366; impiego della benzina nelle ricerche crioscopiche, 640.

**Crysantemum cinerariaefolium** Contiene un omologo della colesterina, 209.

**D**

- Diallile.** Suoi tetrabromuri, 432.  
**Difenil diacetilendiureina,** 563.  
**Diossitio benzoli,** 343.  
**Dispersione.** Correlazione tra il potere rifrangente ed il dispersivo, 478.

**E**

- Equilibrio chimico.** Deduzioni della teoria di van't Hoff, 235, 453.  
**Eulite,** 263

**F**

- Fenilmetilpirazolone.** Azione sull'allossana, 397.  
**Fenilpirazol.** Derivati bromurati, 128; azione dei cloruri acidi, 134.  
**Fenol.** s.binitroindolo, 218.  
**Fenoli.** Comportamento rispetto alla legge di Raoult, 648.  
**Fucusol.** Identità col furfurolo, 633.  
**Furfurolo.** Identità col fucusol, 635.

**G**

- Glucosio.** Azione dell'etere acetacetico, 215.

## I

- I**  
**Idrochinone.** Binitrometilderivato, 221.  
**Idrogeno arsenicale.** Azione sul permanganato, 630.  
**Indolo.** Derivati nitrici, 260; trasformazione degli omologhi in derivati della chinolina, 568.  
**Iodoformio.** Punto di congelamento della soluzione benzoica, 1.  
**Iposantina,** 387.  
**Isomeria.** Gli ioduri di acetilene isomeri nello spazio, 580.

## L

- L**  
**Lava.** Composizione di quello del Vesuvio, 10.  
**Lapacone.** Derivati, 601.  
**Lepidene.** Costituzione, 267.  
**Lepidina.** Derivato clorurato e bromurato, 575.

## M

- M**  
**Maloinimide.** Azione del nitrito potassico e dell'anilina sul derivato biclorurato, 75.  
**Mercuriammonio.** Diagnosi dei composti, 518.  
**Mercurio.** Ricerca nell'urina, 418; nuove basi ammoniacali, 509.  
**Metilamina.** Azione sugli eteri maleico e fumarico, 422.  
**Metilchetolo.** Azione del cloroformio, 572; del bromoformio 573.  
**Microorganismi.** Ricerche sul loro potere riduttore, 440, 504.  
**Molibdeno.** Suoi fluossisali, 179.

## N

- N**  
**Naftalina.** Diossitoderivato, 349.

## O

- O**  
**Olio.** Metodo per iscoprire l'olio di cotone, 355.

**Organiche materie.** Colorazione con l'acido solfocianico, 175.

**Oro.** Studj sul solfuro, 552.

**Ottano.** Nell'azione dello zincoetile sul cloruro di titanio, 8.

## P

**Piombo.** Solfuro, 548.

**Pirazol.** Acidi pirazolbenzoici imeri, 119; derivati bromurati dell'1 fenilpirazol, 128; azione dei cloruri acidi sul fenilpirazolo, 134; ricerche sul gruppo, 688.

**Pirazoliche basi,** 397.

**Pirazolone.** Azione dell'allossana sopra i suoi derivati, 397.

**Pirocolla.** Determinazione del peso molecolare col metodo di Raoult, 285; derivato diacetilico, 354.

**Pirrolo.** Derivati del dimetilpirrolo, 80; sintesi degli omologhi, 90; azione del  $\text{CH}_3\text{I}$  sul n-metilpirrolo, 102; comportamento suo e degli omologhi rispetto alla legge di Raoult, 141, 251; azione di  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  e  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$  sul composto patassico, 290; trasformazione in tetrametilendiammina, 578.

## R

**Rifrazione.** Correlazione tra il potere rifrangente ed il dispersivo, 478.

## S

**Saline** Sublimazioni saline vesuviane, 16.

**Sangue.** Ricerca delle macchie, 97.

**Santonina.** Sulla santoninossima, 367; santoninfenilidrazina e derivati, 582.

Scatolo. Azione del cloroformio e del bromoformio, 575.

Senegina. Glucoside della poligala virginiana, 21.

Solfina. Isomeria della dietilmetilsolfina e della etilmetiletilsolfina, 526.

Solfo. Diversità delle sue valenze, 526.

Solfuri. Composizione di quelli metallici ottenuti per via umida, 545.

Soluzioni. Teoria di Van't Hoff sull'equilibrio nei sistemi disciolti, 235, 453.

## T

Tetrametilendiammina. Dal pirrolo, 578.

Timochinone. Derivati clorurati e bromurati, 160; costituzione dei derivati, 337.

Timol. Costituzione del nitrobromo e del dinitro, 61, 160; amidobromo ed o.bromotimolato

di etile, 345; costituzione dei derivati, 337; diossitoderivato, 348.

Tiofene. Proprietà fisico, 71.

Titanio. Tentativi per ottenere il titanio-etile, 5.

Trimetilenfenildiammina, 689.

## U

Uretano. Azione della fenilidrazina sul suo derivato acetilico, 448.

Urina. Ricerca del mercurio, 418.

## V

Vegetali. Diffusione dell'allumina, 150.

Vesuvio. Lave recenti, 10; sublimazioni saline, 16.

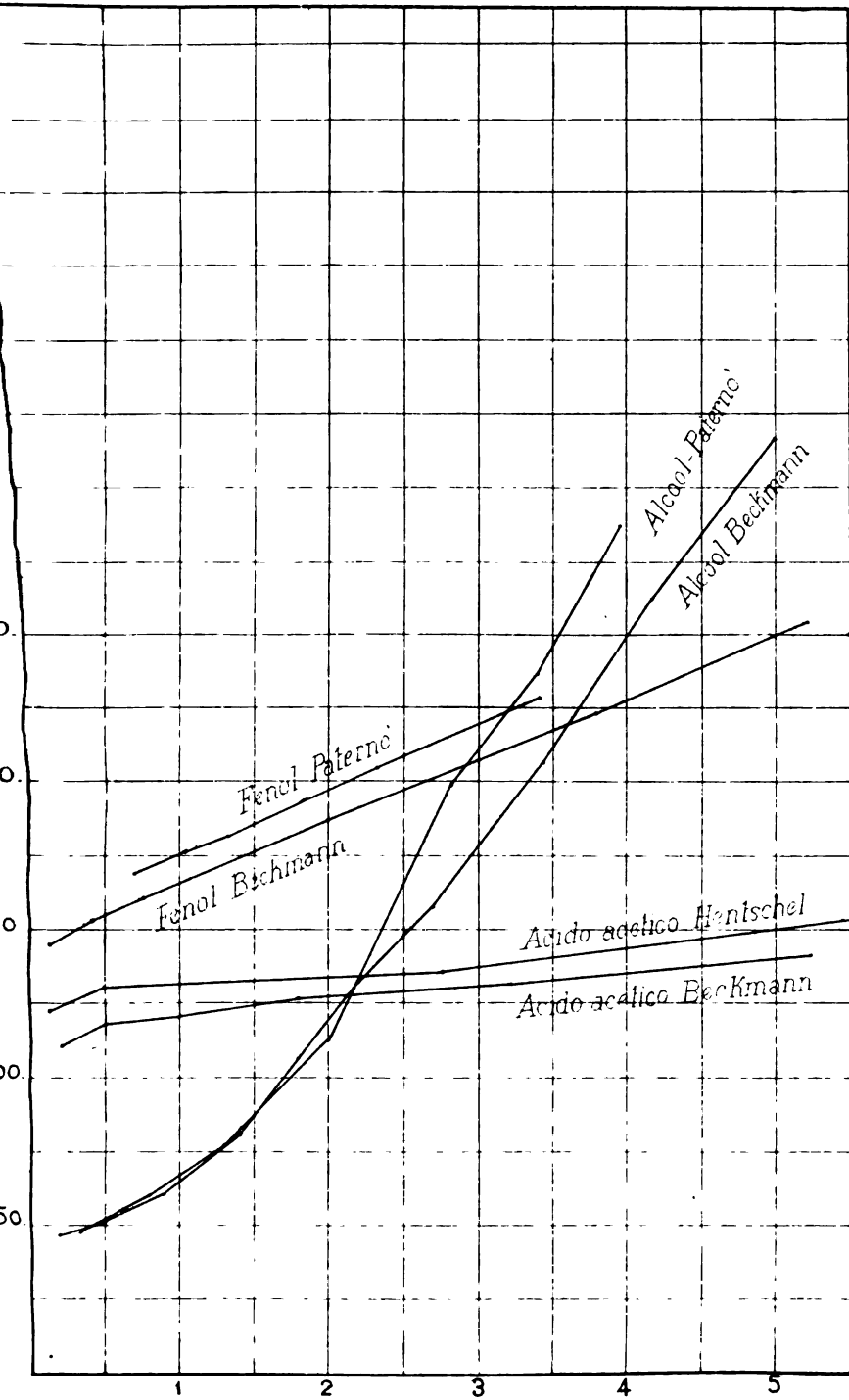
## X

Xanthoxilon Senegalense. Studj sulla sua corteccia, 303.

## ERRATA

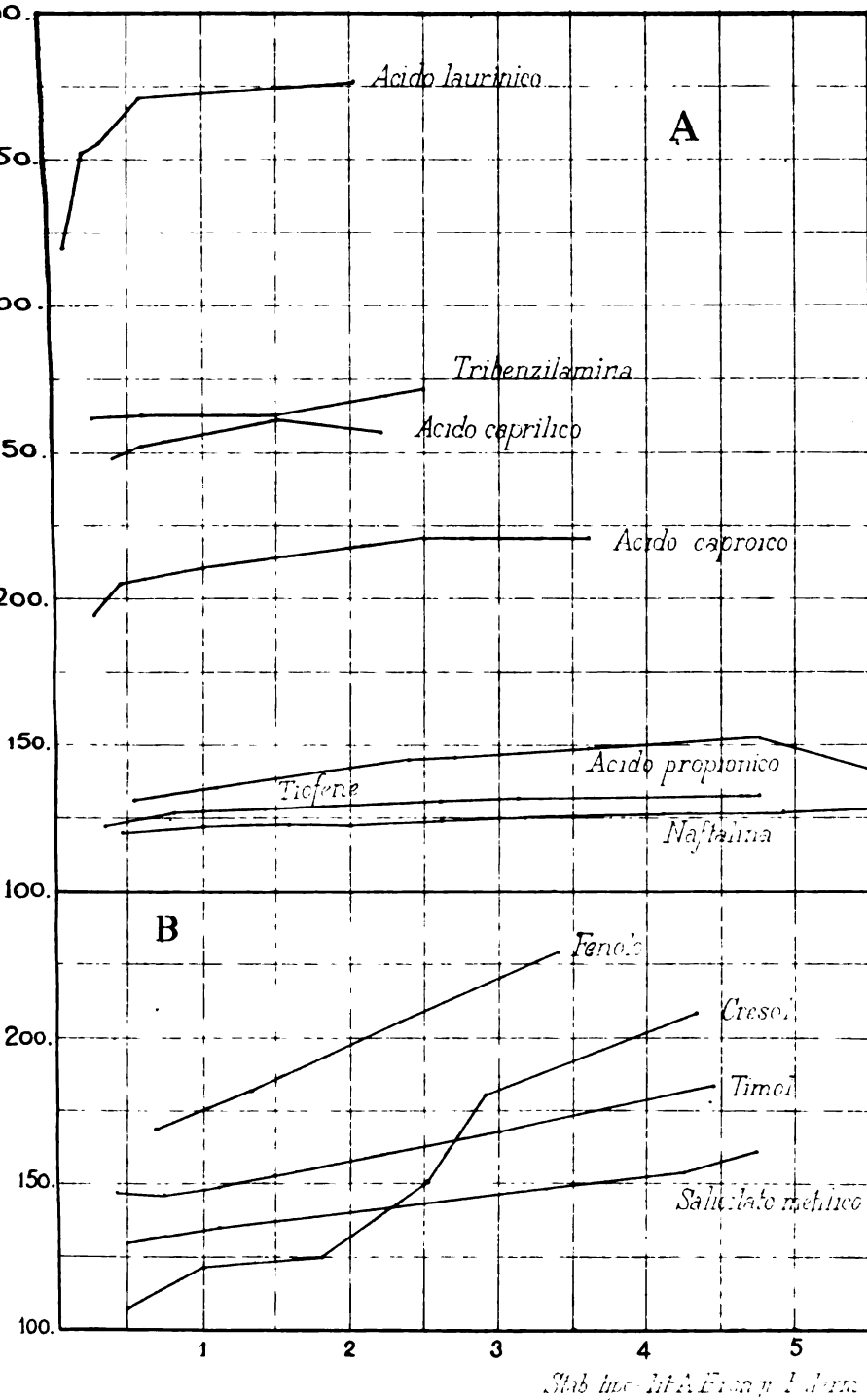
## CORRIGE

Pag. 529 linea 29	cambiano	combinano
" 530 " 17	1888	1884
" 537 " 1	nitro- $\alpha$ -cimensolfonico	( $\alpha$ ) nitro- $\alpha$ -cimensolfonico
" 538 " 1	Perchè	perciò
" " " 3	del	dal
" " " 27	747mm, 7	748mm, 7
" 539 " 9	questo	questa via
" 542 " 2, 3, 6	p. p.	p. f.
" " " 3	cloroteraftalico	clorotereftalico
" " " 5	metac'loroparataluico	metacloroparatoluico
" 544 " 1 (nota)	( $\alpha$ ) bromo- $\alpha$ -cimensolfonico	(s) bromo- $\alpha$ -cimensolfonico
" " " 9	separare	separarlo
" 639 " 4	$\begin{array}{c} \text{HC} = \text{CH} \\   \quad \diagup \text{O} \\ \text{HC} = \quad \diagdown \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HC} = \text{CH} \\   \quad \diagup \text{O} \\ \text{HC} = \text{C} \quad \diagdown \text{COOH} \end{array}$
" 655 " 2	$\begin{array}{c} / \text{O} \backslash \\ \text{CH}_2\text{Cl} . \text{CH} . \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} / \text{O} \backslash \\ \text{CH}_2 . \text{CH} . \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$



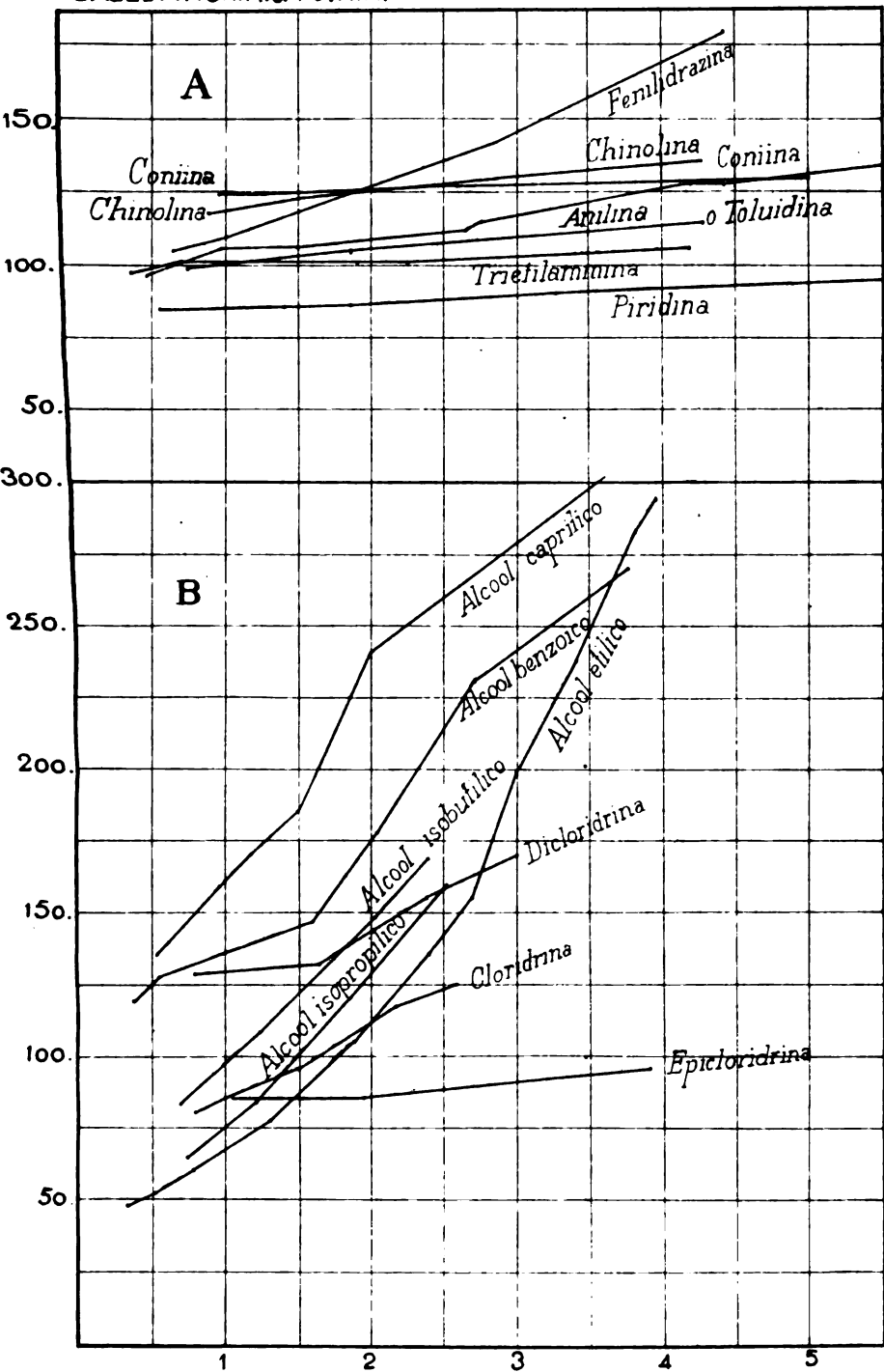
Stab tip A Brangi Palermo.



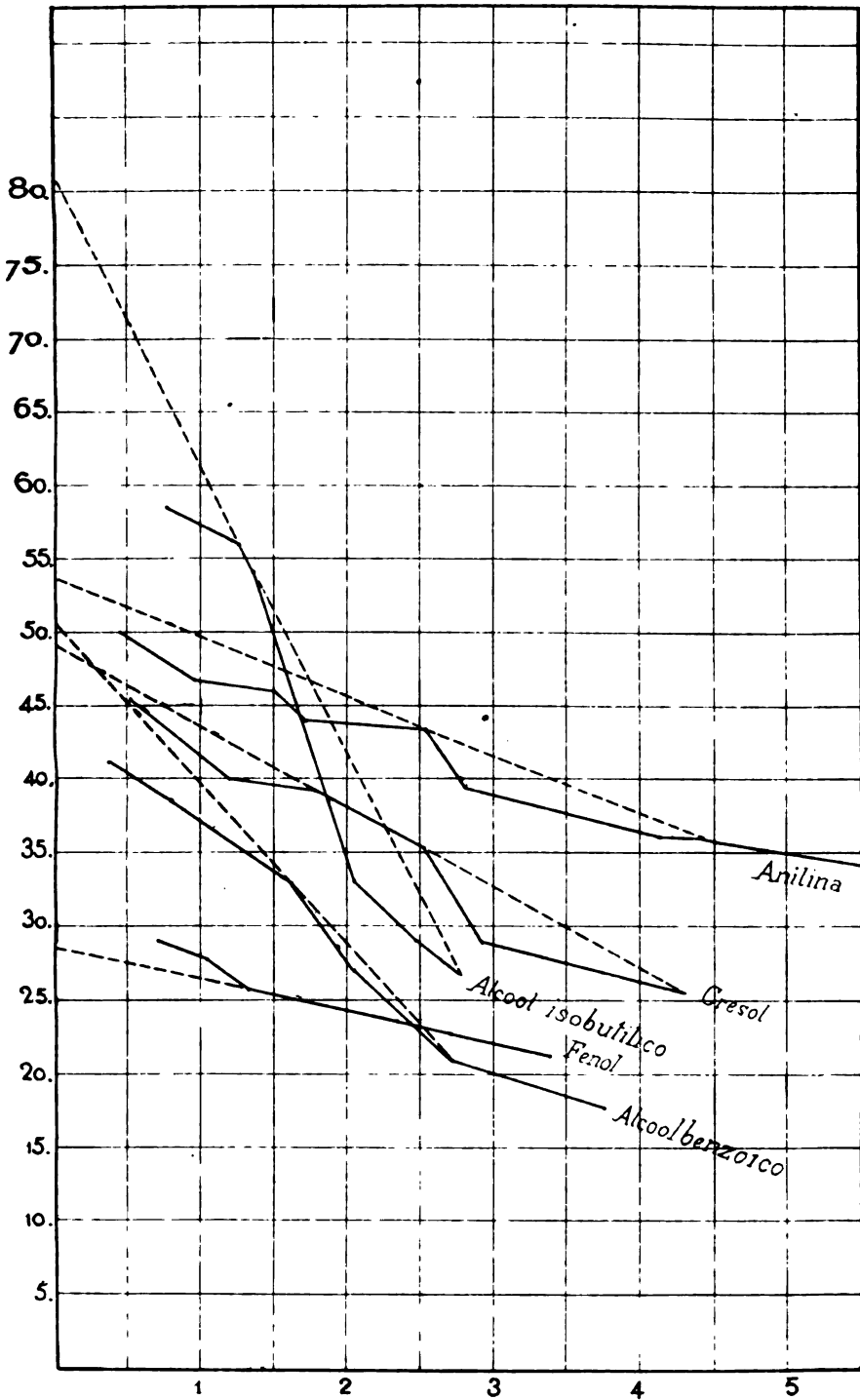














Digitized by Google

1875

Swain Library of Chemistry  
and Chemical Engineering

**NON-CIRCULATING**



